

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Henri AUBERT

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$
dans l'uranium et ses alliages

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

La corrosion par voie sèche du niobium

Soutenues le 17 mai 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON Président

MICHEL A. }
LACOMBE P. } Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Henri AUBERT

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$
dans l'uranium et ses alliages

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

La corrosion par voie sèche du niobium

Soutenues le 17 mai 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON Président

MICHEL A. }
LACOMBE P. } Examineurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
DE BROGLIE	T Théories physiques	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	COTTE	T Physique électricité
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
PREVOST	T Chimie organique	MICHEL A.	T Zoologie (E.N.S.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	OLMER	T Chimie Minérale (Orsay)
WYART	T Minéralogie et Cristal.	ROUAULT	T Énergétique générale
TEISSIER	T Zoologie	GAUTHIER	T Electricité (Orsay)
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	BARCHEWITZ	T Mécanique appliquée
AUGER	T Physique quantique et Relativité	BROSSEL	T Chimie Physique
MONNIER	T Physiologie Générale	RUSER	T Physique atomique
PIVETEAU	T Paléontologie	CAMUS	T Physiologie comparée
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CASTANG	T Physiologie Vég. BMPV.
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CURIEN	T Physique (Orsay)
LAFFITTE	T Chimie générale	MOYSE	T Minéralo. et Cristallog.
FAVARD	T Géométrie supérieure	NOIROÏT	T Physiologie Vég. (Orsay)
COULOMB	T Physique du Globe	PANNETIER	T Evolution des Etres Org.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	POSSOMPES	T Chimie générale (Orsay)
CHIRETIN	T Chimie minérale	PULLMANN	T Zoologie
DRACH	T Zoologie	TEILLAC	T Chimie théorique
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	TONNELAT	T Physique Nucl. et Radio-activité
EPHRUSSI	T Génétique	VILLE	T Biologie Physico-chim.
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	WILLEMART	T Econométrie
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	DODE	T Chimie (P.C.B.)
LUCAS R.	T Recherches Physiques	FREYMAN	T Chimie (Orsay)
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	GUINOCHE	T Recherches Physiques
ARNULF	T Optique appliquée.	ROLLET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	CHEVALLEY	T Chimie S.P.C.N.
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	ARNOULT	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
DANJON	T Astronomie	CHAPELLE	T Electronique (Orsay)
PETIT	T Biologie maritime	DELANGE	T Physique (Orsay)
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	DENY	T Mathématiques (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	GERMAIN	T Mathématiques Gén. Orsay
EICHORN	T Botanique	LUCAS G.	T Mécan. théor. des Fluides
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	ALLARD	T Géologie
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	BERTHELOT	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe	BRICART	T Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	Mme ALBE-FESSARD	T Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	FRIEDEL	T Psychophysiologie
PONCIN	T Mécanique Générale	M. JULIA	T Physique des Solides (Ors)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres	LENDER	T Etudes des Moléculaires naturelles complexes
QUELET	T Chimie Organique	MAGAT	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mlle QUINTIN	T Physico-chimie des radio-éléments
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MONOD	T Electrochimie
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BENOIT	T Chimie du métabolisme
JUNG	T Pétrographie	DE POSSEL	T Physiol. Anim. (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	CHARLOT	T Analyse numérique
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	HAUSSINSKY	T Chimie analytique
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	LEMBE	T Radiochimie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	GUERIN	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
DESTOUCHES	T Théories Physiques	CHATELET M.	T Chimie M.P.C. (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale	JEAN	T Chimie (P.C.B.)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	MATTLER	T Physique Nucléaire (Orsay)
J. P. MATHIEU	T Physique (Optique)	MICHEL L.	T Physique S.P.C.N.
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	BERGERARD	T Phys. Théor. des Hies
MAY	T Zoologie (Orsay)	BERTIN	T Energies (Orsay)
CIOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	BOUSSIÈRES	T Zoologie (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	Mme COUTURE	T Electronique (Orsay)
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	ELLENBERGER	T Chimie des Radioéléments (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	FRANC	T Thermodynamique et Méc. Physique
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	SCHNELL	T Géologie appl. s/le terr.
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral	STOLKOWSKI	T Biol. Animale (P.C.B.)
CHOUARD	T Physiologie Végétale	ACHER	T Botanique tropicale (Orsay)
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	BAUDOUIN	T Physiologie générale
BRELOT	T Calcul diff. et intégral.	BEAUMONT	T Chimie Biol. (Orsay)
NORMANT	T Synthèse organique générale	BLAMONT	T Biologie animale P.C.B.
BENARD	T Chimie Minérale	BOURREAU	T Biologie animale SPCN
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	CURIE D.	T Géophysique ionosphère
DUGUE	T Statistiques Mathématiques	DURAND-DELGA	T Botanique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	PREON	T Physique (M.G.P.)
ULRICI	T Physiologie Végétale	HELLER	T Géologie
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	TORTRAT	T Chimie organique (Orsay)
KIRKMAN	T Théories Chimiques	CAILLEUX	T Physiologie végétale
CHADEFAUD	T Botanique	MAGNAN	T Calcul des Probabilités
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutri.	DAUDEL	T Géologie (S.P.C.N.)
SALEM	T Mathématiques générales	Mlle FOURCHOY	T Physique (S.P.C.N.)
LELONG	T Appl. de l'analyse à la géométrie	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Physique (S.P.C.N.)
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	Mlle VEIL	T Méc. Analytique
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	LWOFF	T Physiologie Générale
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	LACOMBE	T Microbiologie
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique	BROCHARD	T Mécan. Phys. et Expérim.
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	CABANNES	T Métallur. des métaux Nucl.
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	LESIEUR	T Physique P.C.B. (Orsay)
ROCH	T Géologie	MAZET	T Mécanique générale
SCHATZMAN	T Astrophysique	CAIRE	T Mathématiques MPC (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratig.	COMOLET	T Mécanique générale (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CORABCEUF	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	DELLODE	T Mécanique des Fluides
RIZET	T Génétique (Orsay)	GORENFLOT	T Physiologie Animale
ROUTHIER	T Géologie appliquée	HOULLON	T Physique de l'exosphère
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	JULLIEN J.	T Botanique II (Orsay)
DKWIER	T Mathématiques (M.P.C.)	MALGRANGE	T Biologie Animale P.C.B.
SOUCHAY	T Chimie générale	OLIVIER	T Chimie P.C.B.
AGRAIN	T Electrotechnique gén.	NOZEHAN	T Tech. Math. de la Phys.
BRUSSET	T Chimie systématique	BLANC-LAPIERRE	T Antropologie
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	CHEVAUGON	T Botanique II (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	KAHANE	T Physique ENS. (Orsay)
Mme HUREL-PY	T Biologie Végétale (PCB)	SAMUEL	T Botanique (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)	KOURGANOFF	T Mathématiques (Orsay)
BRUN	T Mécan. théorique des Fluides	THURY	T Mathématiques ENS féminine
LEDERER	T Chimie biologique		T Astronomie (Orsay)
Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)		T Mécanique céleste

Secrétaire Général R. POULLAIN

INTRODUCTION

La nature de la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium pur ou faiblement allié est encore discutée malgré les travaux assez nombreux qui lui ont été consacrés.

Certains éléments comme le chrome, le silicium, le molybdène, ralentissent la transformation et permettent la stabilisation de la phase β à température ambiante par trempe. L'étude des mécanismes de transformation est ainsi facilitée.

La simplicité du diagramme uranium-chrome et l'absence de composés y facilitent grandement l'étude du changement de phase. Le mode et la cinétique de transformation des alliages uranium-chrome ont déjà été étudiés par White (1). Nous avons repris cette étude en utilisant essentiellement la dilatométrie isotherme et l'examen micrographique. Nous montrerons qu'entre la température ambiante et 660°C trois mécanismes de décomposition $\beta \rightarrow \alpha$ sont observés et non deux comme le pensait White.

Enfin sur l'uranium pur ou allié avec du zirconium, du molybdène ou du chrome, ont été étudiés : d'une part la cinétique de transformation au voisinage de la température d'équilibre, d'autre part l'effacement des textures de laminage par le changement de phase.

En s'aidant de ces résultats expérimentaux le mécanisme de transformation de l'uranium sera précisé. L'influence spécifique de plusieurs éléments d'alliage sur la forme des diagrammes de décomposition isotherme sera discutée. Il sera proposé une nouvelle interprétation du processus d'affinage du grain α au cours du passage du point de transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Cette étude a été réalisée au C.E.N. de Saclay, Service de Technologie, Section des Combustibles Métalliques, dans le cadre du programme du Département de Métallurgie.

Je remercie Monsieur le Professeur G. Chaudron, Membre de l'Institut de l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner en orientant mes recherches et en acceptant de présider le jury de thèse.

Ce travail a pu être entrepris grâce à l'accord de Monsieur le Haut Commissaire F. Perrin, de Monsieur M. Salesse, Chef du Département de Métallurgie et Monsieur J.A. Stohr, Chef du Service de Technologie ; qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je suis heureux enfin de remercier Monsieur M. Englander, Chef de la Section des Combustibles Métalliques pour son intérêt soutenu et ses précieux encouragements.

J'adresse mes vifs remerciements à mes collègues du laboratoire, notamment Messieurs J.L. Baron, G. Duret et L. Le Naour ; Messieurs N. Azam et ses collaborateurs qui ont développé la technique d'examen des lames minces d'uranium au microscope électronique.

J'exprime ma reconnaissance à Madame F. Chamagne, Messieurs J. Banide et M. Girard pour leur collaboration avisée.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550215_0062

CHAPITRE I

FABRICATION DES ALLIAGES MÉTHODES ET APPAREILLAGE UTILISÉS

I - FABRICATION DES ALLIAGES

Les alliages ont été préparés à partir d'uranium techniquement pur contenant moins de 200 ppm de carbone. L'alliage à 0,25 at. % de chrome a été préparé à partir d'uranium électrolytique.

Le chrome titrait 99,3 %. Le molybdène contenait 150 ppm d'impuretés métalliques et 100 ppm de carbone. Le zirconium était de qualité nucléaire.

Les alliages ont été fondus au four à arc à électrode de tungstène, sous atmosphère d'argon, avec agitation magnétique pendant chacune des trois fusions d'homogénéisation.

Les lingots ont été laminés à chaud entre 300 et 600°C. L'épaisseur a été ramenée de 10 à 1 mm soit une réduction de 90 %.

Les plaques d'épaisseur 1 mm obtenues par laminage ont subi un recuit d'homogénéisation de 48 heures à 800°C avant d'être découpées en échantillons ou éprouvettes de dilatométrie.

Le tableau I donne le résultat du dosage chimique de l'élément d'addition pour chaque alliage. L'analyse spectrographique n'indique pas de pollution significative au cours de la fusion des matériaux de base.

Tableau I

Elément ajouté	Teneur nominale		Analyse poids %
	atomes %	poids %	
Cr	3	0,67	0,648 ± 0,009
Cr	1,5	0,33	0,298 ± 0,006
Cr	1	0,22	0,225 ± 0,002
Cr	0,75	0,165	0,170 ± 0,002
Cr	0,5	0,11	0,105 ± 0,002
Cr	0,25	0,055	0,060 ± 0,003
Mo	0,7	0,28	0,285 ± 0,05
Mo	0,25	0,10	0,101 ± 0,001
Zr	1	0,39	0,425 ± 0,006

II - METHODES ET APPAREILLAGE UTILISES

Les diagrammes TTT des alliages uranium-chrome ont été tracés par dilatométrie isotherme. Les éprouvettes étaient trempées à l'eau à partir de 730 à 800°C de manière à stabiliser la phase

β à température ambiante puis réchauffées jusqu'à la température de décomposition choisie. La méthode a l'avantage de nécessiter des manipulations plus simples que le refroidissement à partir du domaine de stabilité de la phase β jusqu'à la température de décomposition.

Les cinétiques de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au voisinage de la température d'équilibre ont été étudiées par dilatométrie isotherme normale en refroidissant l'échantillon jusqu'à la température de décomposition isotherme.

A - DILATOMETRES

Trois dilatomètres ont été employés. Ils utilisaient des éprouvettes ayant les mêmes dimensions, c'est-à-dire des plaquettes de 25×4 mm, épaisseur 1 mm. La faible masse des éprouvettes favorisait leur mise en température rapide dans le milieu où elles étaient plongées. Les temps de mise en température qui seront cités ont été mesurés en enregistrant en fonction du temps l'allongement d'une éprouvette d'uranium.

Dilatromètre Chevenard sous vide

Il s'agit d'un dilatomètre Chevenard adapté pour travailler sous vide secondaire. L'allongement de l'éprouvette en fonction du temps est enregistré sur un film photographique enroulé sur un tambour.

L'appareil a été utilisé pour étudier la décomposition isotherme après réchauffement de la phase β stabilisée à température ambiante par trempe. On déplace le four qui vient coiffer la tige en silice contenant l'éprouvette sous vide. La mise en température n'est pas très rapide, le chauffage se faisant essentiellement par rayonnement. L'appareil a été utilisé lorsque le temps d'incubation était suffisamment long. A partir de 25°C , on passe à 100°C en 9 mn, à 300°C en 7 mn, à 600°C en 3 mn 30 s.

Dilatromètre à suiveur de spot

C'est un dilatomètre Chevenard travaillant sous vide et dans lequel le film photographique a été remplacé par un enregistreur à suiveur de spot Sefram (2). Il permet d'enregistrer la variation de longueur de l'éprouvette soit en fonction de la température, soit en fonction du temps. L'appareil a l'avantage de visualiser les phénomènes pendant qu'ils se produisent. Il a été utilisé : d'une part pour étudier l'évolution des textures par passage $\beta \rightarrow \alpha$ (enregistrement $L = f(T^\circ\text{C})$), d'autre part pour étudier les cinétiques de décomposition $\beta \rightarrow \alpha$ au voisinage de l'équilibre par refroidissement rapide jusqu'à la température choisie (enregistrement $L = f(t_{\text{sec}})$). Dans ce dernier cas le refroidissement était obtenu en modifiant brutalement le réglage de la régulation du four. Le temps mis par l'éprouvette pour passer par exemple de 680 à 655°C était de 3 mn. La régulation de température type Chevenard donnait une stabilité meilleure que $\pm 2^\circ\text{C}$.

Dilatromètre de trempe

Lorsque la transformation est rapide ou que l'on doit traverser au cours de la chauffe des zones de température où le temps d'incubation est court, les dilatomètres décrits ci-dessus ne sont plus utilisables. Il a donc été construit un dilatomètre spécial dans lequel l'éprouvette est chauffée par plongée dans un bain avec lequel elle entre en contact direct.

La tête de dilatométrie est représentée figures 1 et 2. Elle comprend deux tubes en silice concentriques. Le tube externe est collé à la pièce support en fer. Le tube interne maintient l'éprouvette et sert en même temps de poussoir. Un jeu de plusieurs millimètres existe entre les deux tubes ce qui évite la remontée des liquides de trempe par capillarité. Ces tubes comportent, chacun à leur extrémité inférieure, une large ouverture pour permettre la circulation du liquide de trempe. Les variations de longueur de l'éprouvette sont transmises à un capteur de déplacement inductif Philips et finalement inscrites par un enregistreur Philips à une voie dont le papier se déroule à vitesse constante.

La tête de dilatométrie est placée au-dessus d'un four type Chevenard mobile verticalement et dans lequel se trouve le creuset contenant le bain de trempe, une série d'écrans la protège du rayonnement calorifique. En déplaçant le four on peut donc plonger la partie inférieure de la tête dilatométrique dans le bain (figure 3).

Trois bains différents ont été utilisés suivant la température :

- au-dessus de 200°C , l'eutectique Pb-Sn ;
- entre 100 et 225°C , l'eutectique Pb-Bi ; la présence de bismuth accélère la corrosion de l'uranium à haute température ;

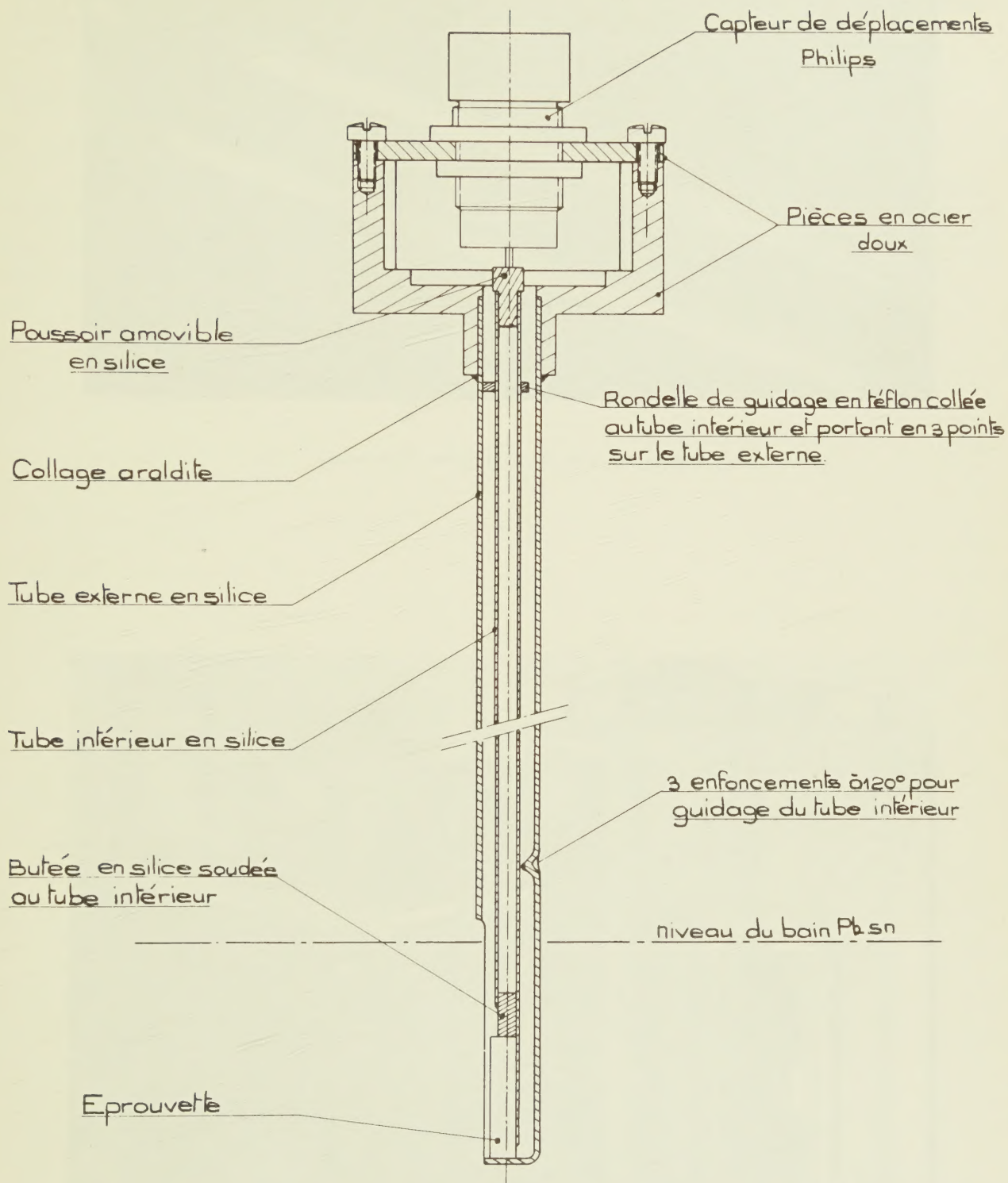


Figure 1 - Dilatomètre de trempe. Tête de mesure.

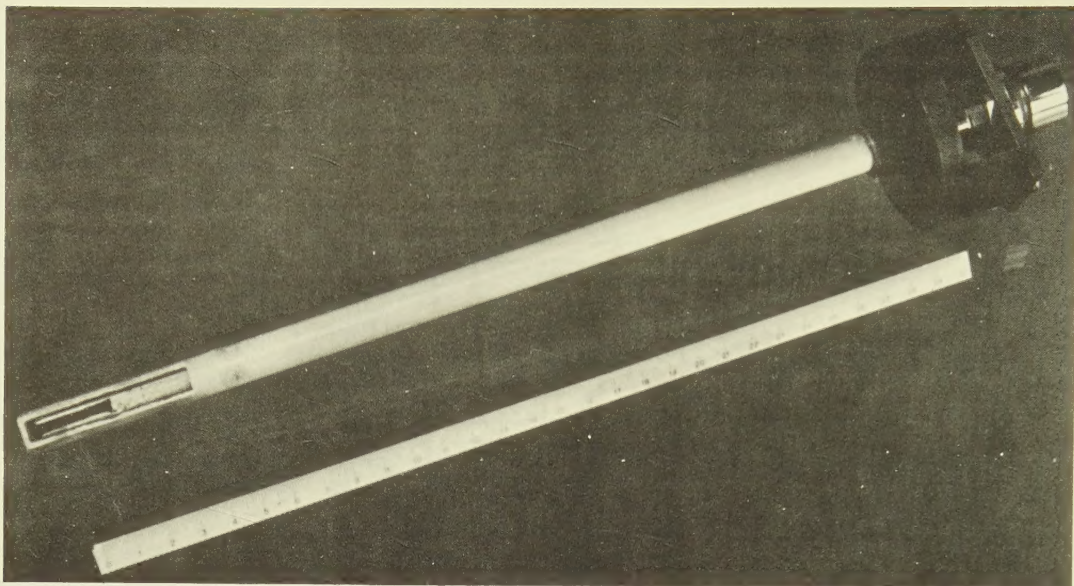


Figure 2 - Tête du dilatomètre de trempe.

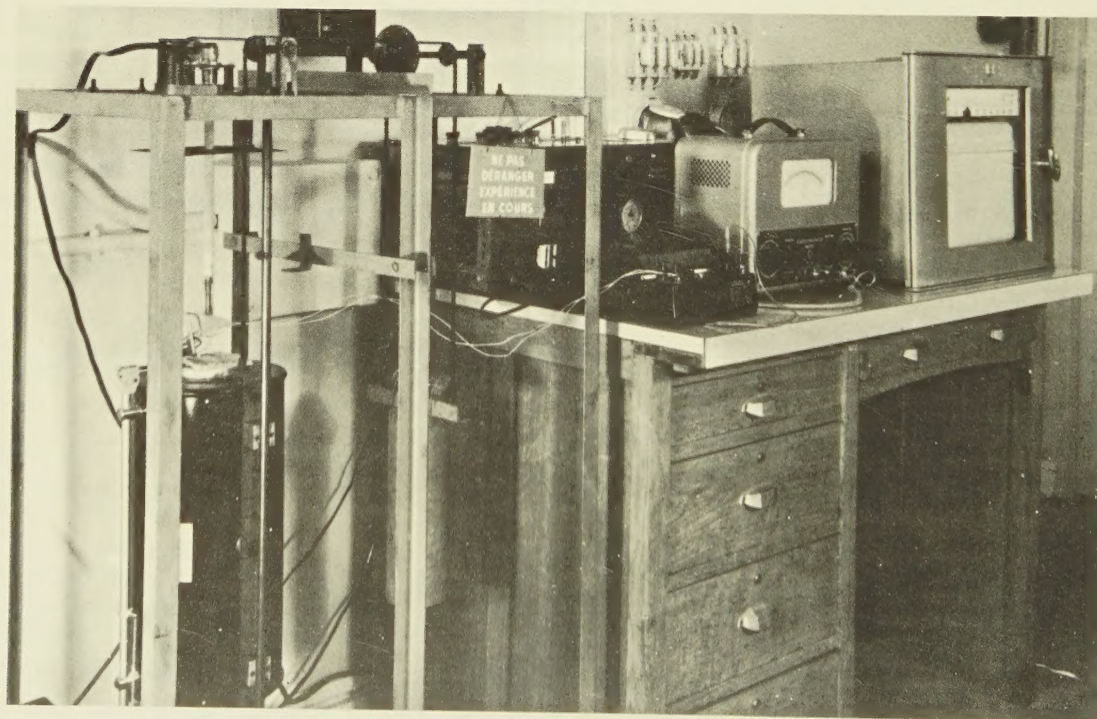


Figure 3 - Dilatomètre de trempe.

- l'huile de silicone en-dessous de 100°C.

Les bains métalliques ayant tendance à attaquer l'uranium, l'éprouvette était protégée en-dessous de 250°C par une couche d'huile de silicone, au-dessus de 250°C par un mélange d'huile de silicone et de talc. Quand la transformation durait quelques minutes seulement aucune protection n'était nécessaire.

A partir de 25°C les temps de mise en température dans les bains métalliques furent respectivement : à 100°C : 12 s, à 300°C : 15 s, à 500°C : 18 s et à 600°C : 21 s.

B - DETERMINATION DES PHASES ET STRUCTURES

Les échantillons traités thermiquement ont été polis mécaniquement sous eau, polis électrolytiquement, puis examinés au microscope en lumière polarisée. Le polissage au tampon (méthode Jacquet) sans polissage mécanique préalable fut parfois utilisé dans le cas d'échantillons instables. Les phases en présence ont été déterminées en utilisant un diffracteur à rayons X Philips à compteur avec enregistrement.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ DANS LES ALLIAGES URANIUM-CHROME A 0,5 - 0,75 - 1 - 1,5 ET 3 ATOMES % DE CHROME

I - TRACE DES DIAGRAMMES DE TRANSFORMATION ISOTHERME

Les éprouvettes ont subi d'abord le traitement de stabilisation de la phase β à température ambiante : 30 mn à 730°C (bain de sel) trempe à l'eau. L'alliage contenant 3 atomes pour cent de chrome, c'est-à-dire une teneur nettement supérieure à la solubilité solide en phase β , a été trempé à partir de la phase γ soit : 15 mn à 800°C trempe à l'eau.

Après trempe, les échantillons ont été soit utilisés immédiatement, soit conservés pendant quelques jours dans la neige carbonique (- 78,5°C). Dans le cas de l'alliage à 0,5 at. % particulièrement instable, les échantillons furent utilisés dans les heures qui suivirent la trempe. Chaque éprouvette de dilatométrie n'a été employée qu'une fois. Le temps zéro est compté à partir du moment où l'éprouvette est en température (fin de la phase de dilatation par réchauffement).

A - ALLIAGE CONTENANT 0,5 at. % DE CHROME

Au-dessus de 250°C, le diagramme n'a pu être tracé, la transformation devenant trop rapide. Sur la figure 4 on a aussi reproduit le diagramme donné par White pour l'alliage à 0,45 at. % de chrome (diagramme obtenu par trempe isotherme à partir de 720°C sans passage intermédiaire à température ambiante). Dans le faible domaine de température où une comparaison peut être faite il y a une bonne concordance avec nos résultats le raccordement étant meilleur qu'avec le diagramme proposé par Doldon (3).

D'après la forme des courbes de dilatation au-dessus de 250°C, la vitesse maximale de transformation correspondant à la courbe en C inférieure était obtenue dans la zone 325-350°C, dans cette zone la transformation complète durait moins de 10 s.

B - ALLIAGE CONTENANT 0,75 at. % DE CHROME

Les temps de transformation étant particulièrement favorables pour cet alliage, on a pu tracer la courbe TTT dans une large zone de température. Elle est constituée de deux courbes en C superposées, très nettement séparées (figure 5).

La zone comprise entre 260 et 325°C s'avéra d'étude délicate par suite des longues durées de transformation juste au-dessus de la température où la vitesse de transformation est au contraire maximale.

A 275°C le dilatomètre de trempe n'indiqua aucune transformation en 30 mn ; avec le dilatomètre Chevenard, la montée en température trop lente entre 150 et 250°C fit que la transformation commença en cours de chauffe, elle se termina en 24 h, point marqué sur le diagramme.

Entre 325 et 400°C, la transformation se fit en deux étapes : bien séparées à 325 et 350°C, se chevauchant un peu à 375 et 400°C.

- Première étape : elle correspond à 4 à 6 % de phase β transformée :
- début : en cours de chauffe (dilatomètre Chevenard à réchauffage lent)
- fin : 1 300 s à 400°C 3 000 s à 375°C
 10 000 s à 350°C 12 000 s à 325°C

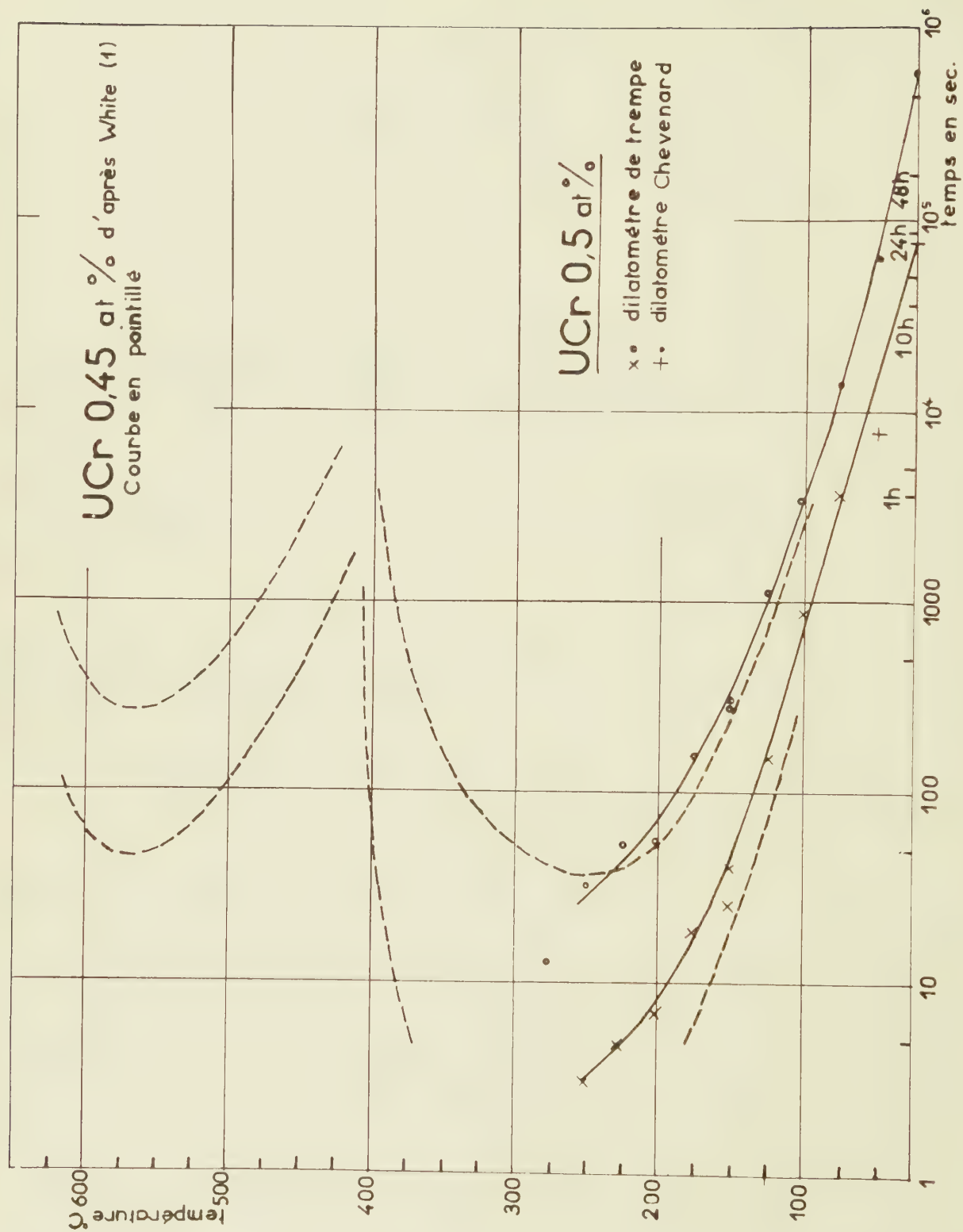


Figure 4

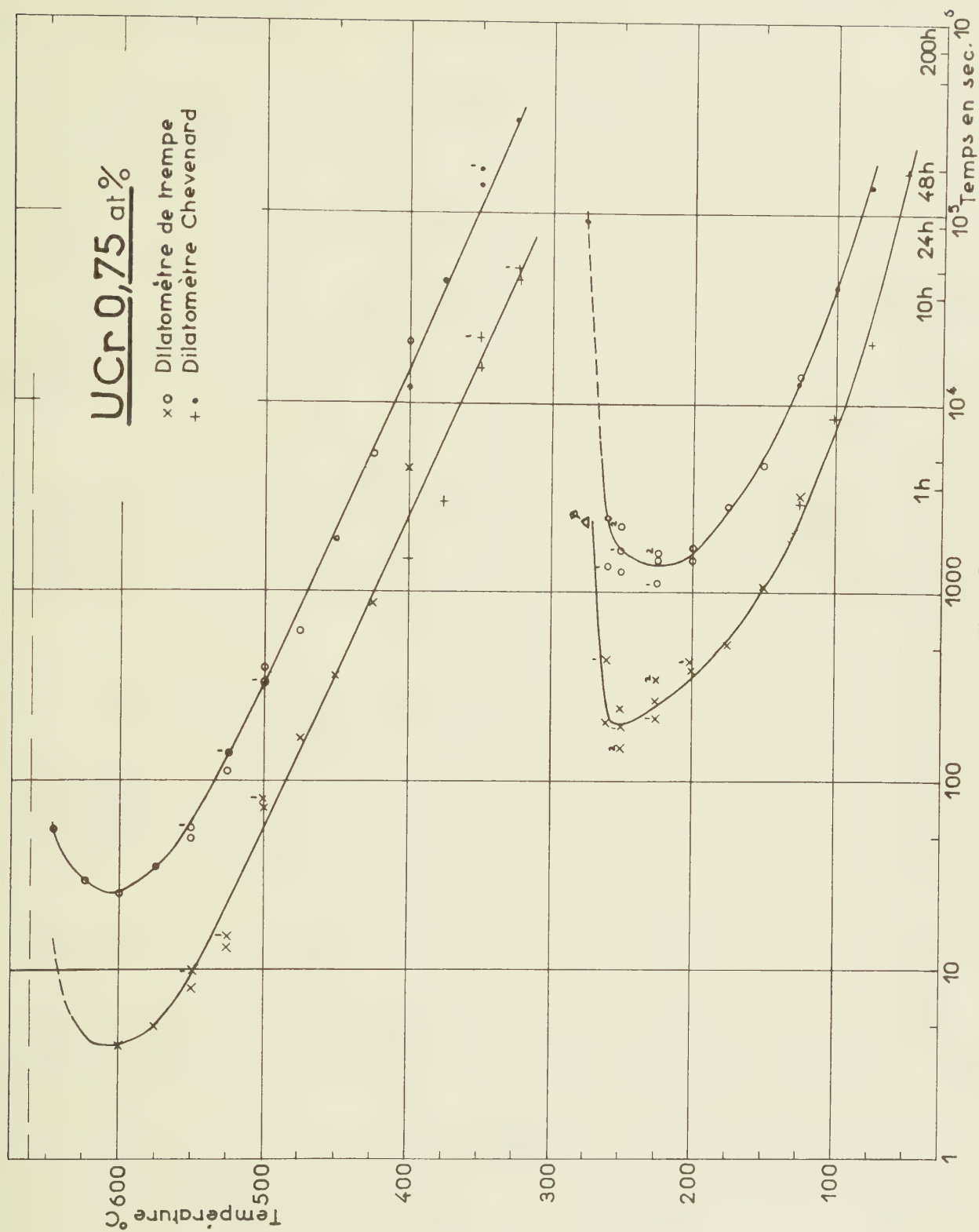


Figure 5

- Deuxième étape : les points correspondants sont indiqués sur le diagramme TTT ; il apparaît bien qu'ils correspondent au C supérieur, la transformation de la phase β résiduelle est alors totale.

C - ALLIAGE CONTENANT 1 at. % DE CHROME

On retrouve aussi les deux courbes en C bien séparées (figure 6). Toutefois dans la zone correspondant à la courbe en C inférieure la transformation se fait en plusieurs étapes avec ralentissements ou arrêts intermédiaires. La durée de la transformation est alors considérablement allongée et la détermination de la fin de décomposition par dilatométrie rendue délicate. Les points correspondants sur le diagramme sont donc marqués "fin apparente de la transformation".

D - ALLIAGE CONTENANT 1,5 at. % DE CHROME

Seule la courbe en C supérieure a pu être tracée (figure 7). Ce diagramme est pratiquement superposable à celui de l'alliage contenant 1 at. % de chrome, mais la zone correspondant aux temps minimaux d'incubation est déformée vers les temps plus courts.

On en conclut que la solubilité solide du chrome en phase β à 730°C est voisine de 1 atome pour cent. On présume que la réduction du temps d'incubation au-dessus de 550°C est due à l'effet de germination du chrome non dissout qui facilite la précipitation dans une zone où la diffusion est rapide.

E - ALLIAGE CONTENANT 3 at. % DE CHROME

Les éprouvettes avaient été trempées à l'eau à partir de la phase γ (800°C). Des essais de trempe à l'huile à partir de 800°C ont montré que le refroidissement n'était pas alors assez rapide pour éviter une reprecipitation du chrome aux joints et à l'intérieur des grains β , précipitation se traduisant ensuite par un accroissement des vitesses de transformation.

La courbe TTT (figure 8) a une allure plus compliquée et la dispersion des résultats est notable, spécialement en-dessous de 400°C.

II - TREMPE A PARTIR DES PHASES β OU γ

Pour les alliages contenant 0,5 - 0,75 et 1 at. % de chrome, on a aussi tracé les courbes TTT en faisant le traitement de recuit précédant la trempe des éprouvettes en phase γ (15 mn à 800°C, trempe à l'eau) au lieu de la phase β (30 mn à 730°C, trempe à l'eau).

A - ALLIAGE CONTENANT 0,5 at. % DE CHROME

Entre 50 et 250°C (seule zone de température utilisable dans nos conditions expérimentales) il n'y avait pas de différence marquée entre les diagrammes obtenus par trempe à partir soit de 730°C soit de 800°C.

B - ALLIAGE CONTENANT 0,75 at. % de CHROME

La figure 9 montre la comparaison entre les courbes TTT obtenues par trempe à partir des phases β ou γ .

On remarquera que si la courbe en C supérieure n'est pratiquement pas modifiée, par contre la courbe en C inférieure est fortement déplacée vers les temps plus courts. De plus la zone où la vitesse de transformation est maximale remonte jusqu'à 275°C, c'est-à-dire la température maximale à laquelle ce type de transformation est normalement observé pour cet alliage. A 300°C il n'a pas été observé de transformation en 1 000 s.

C - ALLIAGE CONTENANT 1 at. % DE CHROME

L'effet observé est le même que pour l'alliage à 0,75 at. %. La courbe en C supérieure est peu modifiée, la courbe en C inférieure est déplacée vers les temps courts et sa partie coudée remontée jusque vers la température maximale à laquelle ce type de transformation est observé.

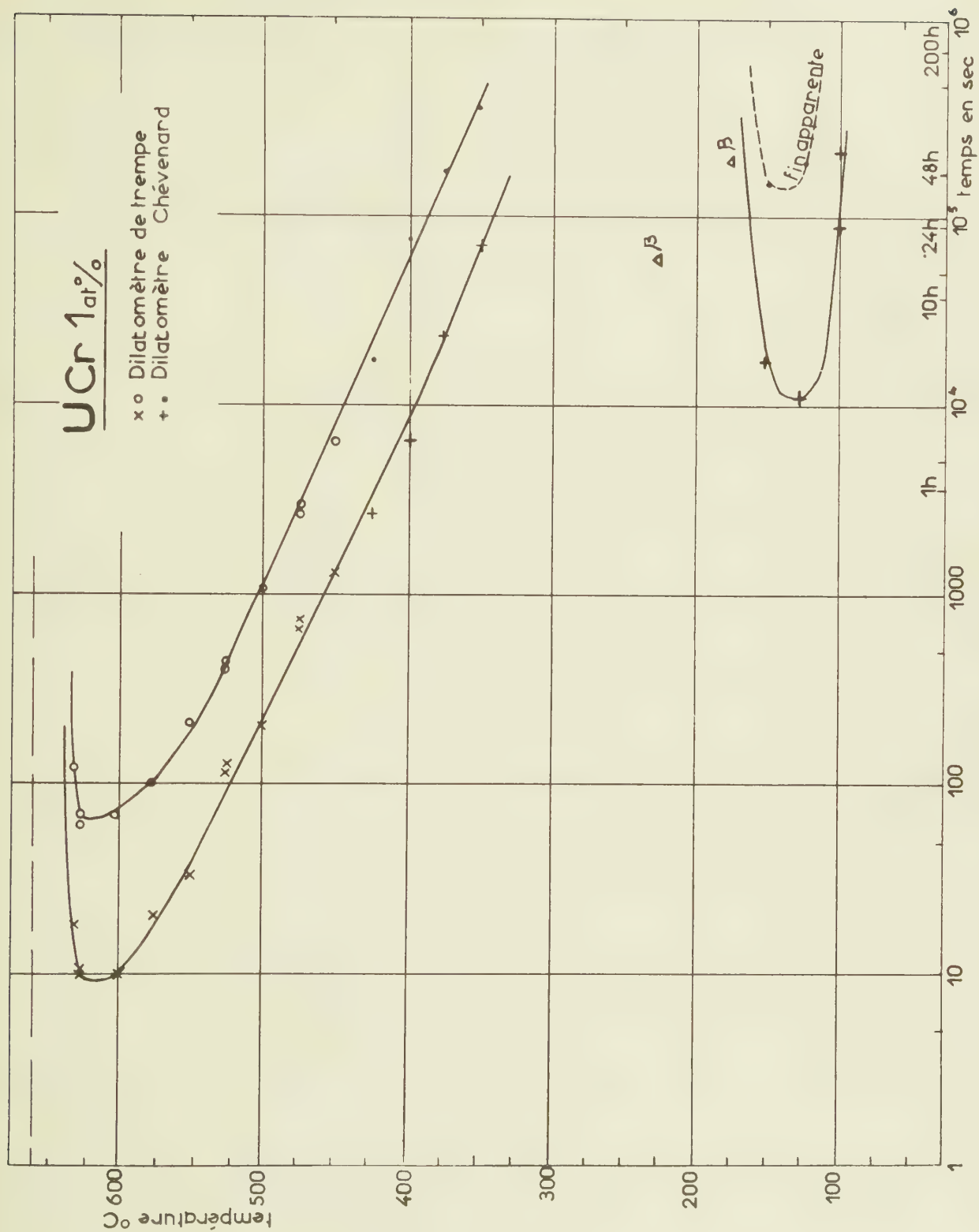


Figure 6

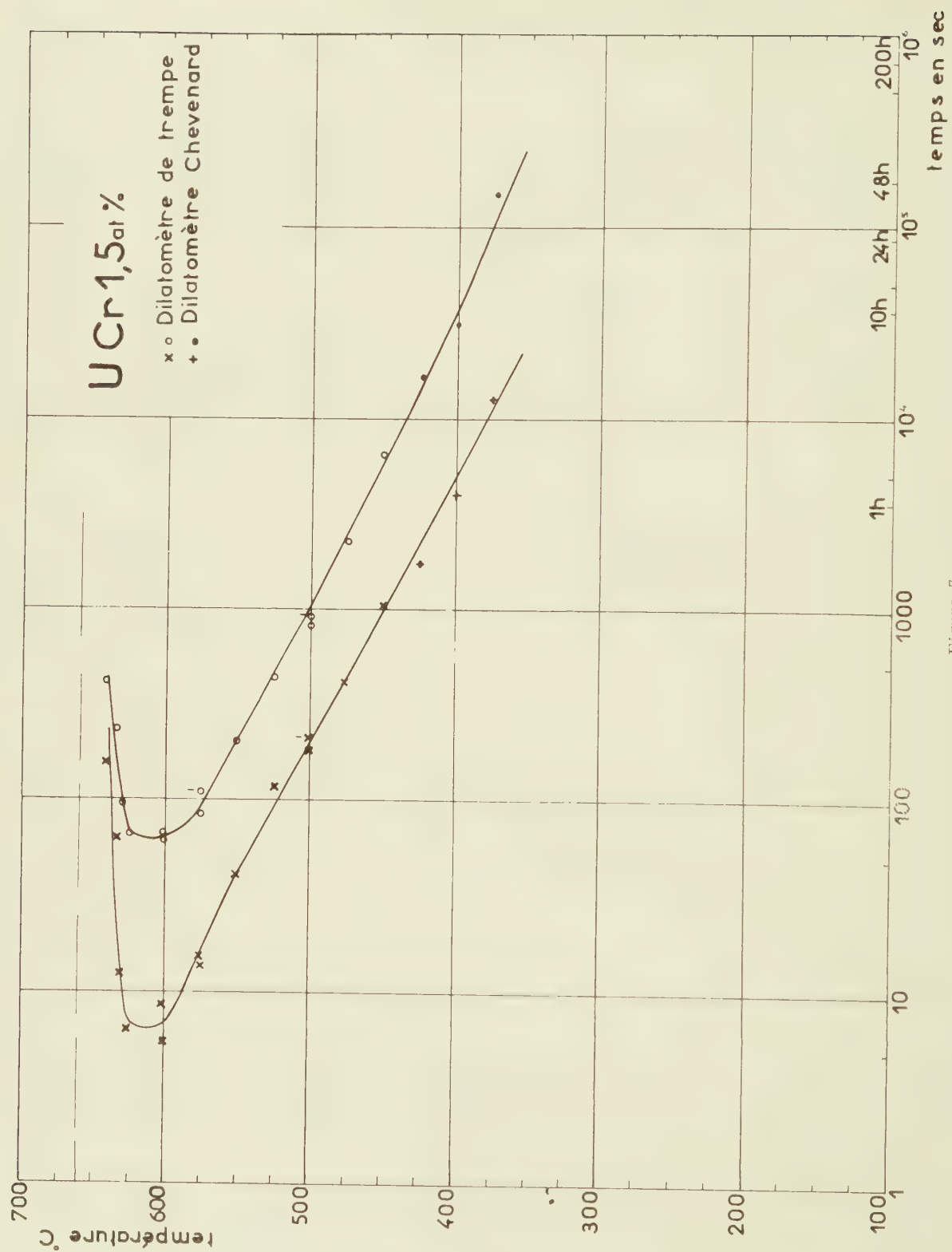


Figure 7

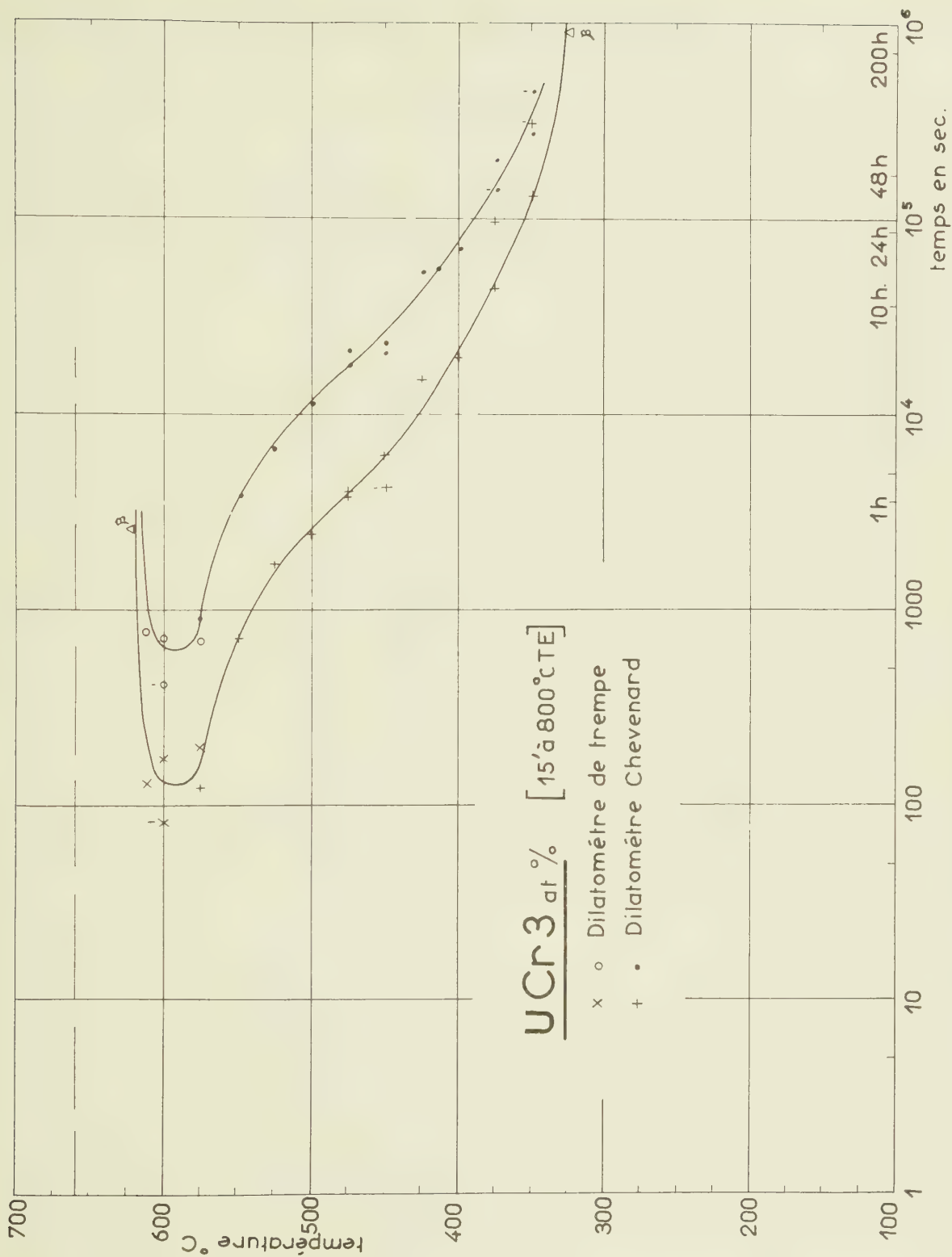


Figure 8

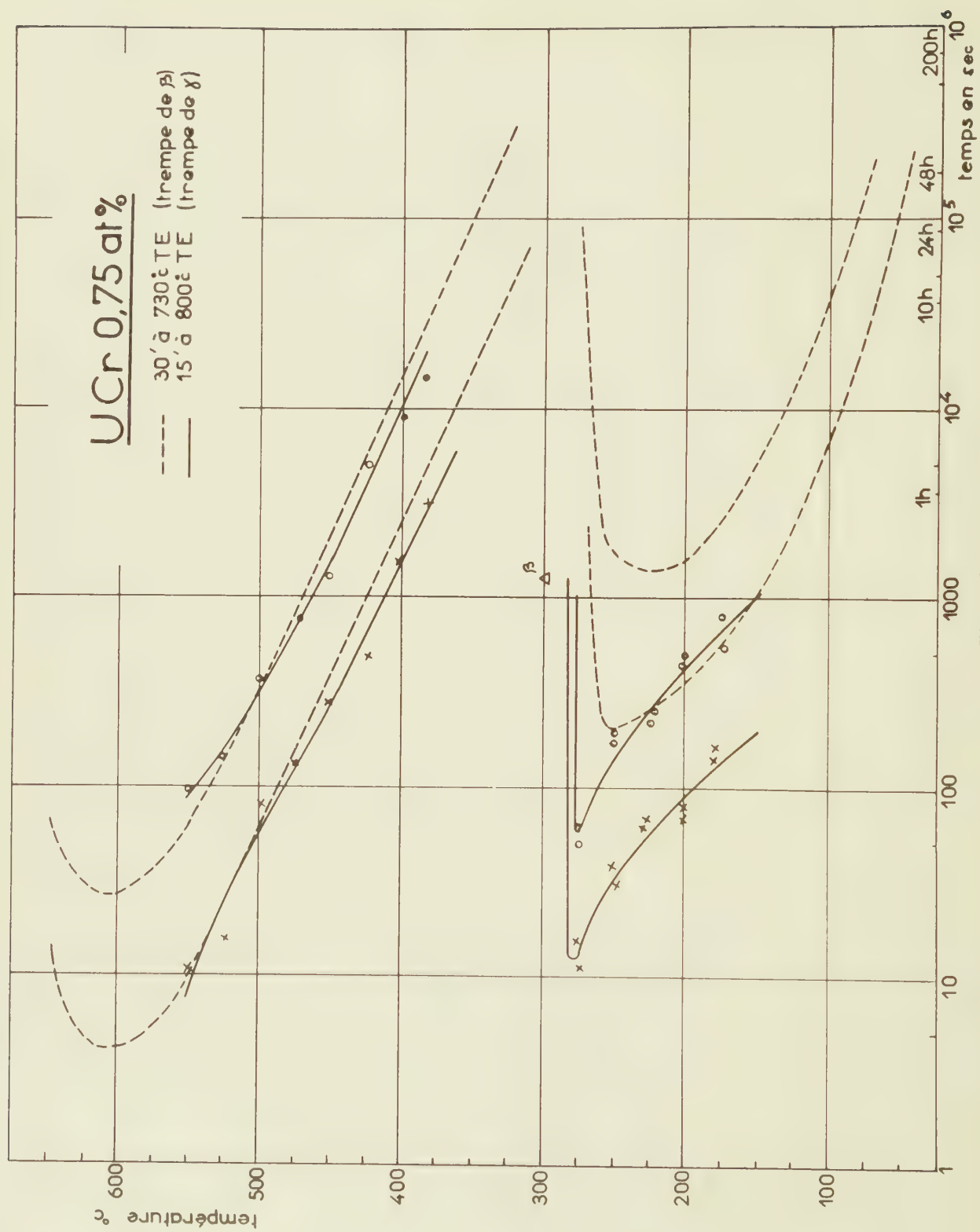


Figure 9

D - REMARQUES SUR LA TREMPE A PARTIR DES PHASES γ OU β

Dans le domaine de température correspondant à la courbe en C inférieure, la transformation est beaucoup plus rapide après trempe à partir de la phase γ . Delaplace (4) avait déjà remarqué la moindre stabilité à température ambiante de la phase β obtenue par trempe à partir de γ .

L'examen micrographique montre sur les échantillons trempés de 730°C seulement quelques très rares fissures (il s'agit d'échantillons d'épaisseur 1 mm) alors qu'en trempant de 800°C on obtient une forte densité de microfissures d'où partent parfois, même juste après trempe, des aiguilles α . Le nombre de microfissures a tendance à croître avec la teneur en chrome.

Il apparaît donc que la trempe à partir de la phase γ introduit dans la phase β de fortes contraintes vraisemblablement par suite du passage $\gamma \rightarrow \beta$ au cours de la trempe ; ces contraintes croissent avec la teneur en chrome, sans doute par durcissement de la phase γ quand la teneur en chrome croît. Une partie des contraintes dues au changement de volume de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ peut alors être transmise à la phase β . Nous expliquons de même par le durcissement de la phase γ l'impossibilité d'obtenir de bons monocristaux β par passage $\gamma \rightarrow \beta$ (5) (6) avec les alliages contenant plus de 0,6 at. % de chrome.

III - EFFET DE LA TENEUR EN CHROME SUR LES VITESSES MAXIMALES DE TRANSFORMATION

Le tableau II indique en fonction de la teneur en chrome les températures auxquelles les courbes en C se rapprochent le plus de l'axe des ordonnées.

Tableau II

Teneur en chrome at. %	Vitesse maximale de transformation	
	C supérieur °C	C inférieur °C
0,5		325 - 350
0,75	600	250 - 275
1	600 - 625	125 - 150
1,5	600 - 625	
3	600	

On remarquera que pour la courbe en C supérieure la température à laquelle la vitesse est maximale est indépendante de la composition. Quand la teneur en chrome croît, la courbe en C supérieure se déplace vers les temps plus longs, la courbe inférieure à la fois vers les temps plus longs et les températures plus basses.

IV - CINETIQUES DE TRANSFORMATION

Le rapport entre la contraction au bout d'un temps donné et la contraction totale a été assimilé à la fraction transformée.

A - FORME DES COURBES DE TRANSFORMATION

Les enregistrements dilatométriques, c'est-à-dire la fraction de phase β transformée en fonction du temps, ont la forme en S habituellement observée pour les transformations dans les solides. Ces sigmoïdes peuvent être classées en trois catégories :

- Type 1 : caractérisé par un rayon de courbure égal au commencement et à la fin de la transformation. Les courbes sont alors symétriques. On trouve ce type de courbe dans la partie inférieure de la courbe en C inférieure, par exemple au-dessous de 225°C pour l'alliage à 0,75 at. % de chrome.

- Type 2 : caractérisé par un rayon de courbure plus faible au début qu'à la fin de la transformation. Les courbes sont alors dissymétriques. Le type se retrouve dans tout le domaine de la

courbe en C supérieure, la dissymétrie devenant plus marquée pour les températures les plus basses.

- Type 3 : il correspond au type 2 extrêmement accentué, c'est-à-dire que la transformation commence rapidement et se termine très lentement. Ce type est observé pour l'extrémité coudée et la partie supérieure de la courbe en C inférieure, c'est-à-dire par exemple au-dessus de 200°C pour l'alliage contenant 0,75 at. % de chrome.

B - REPRESENTATION DE LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION

La différenciation et le classement en différents types des sigmoïdes ainsi que l'estimation de la précision expérimentale sont peu aisés. Un procédé classique consiste à les transformer en droite à l'aide d'échelles graphiques adéquates ; la méthode revenant à vérifier que la courbe expérimentale vérifie une équation connue d'avance. Nous avons essayé les trois types de graphiques utilisés pour la représentation des transformations dans les aciers.

a) Graphique échelle autocatalytique - temps (7) : $\log \frac{x}{100 - x} = kt + C$ représentation empirique, l'échelle autocatalytique étant souvent remplacée par l'échelle galtonienne qui en est relativement peu différente. Il donne sensiblement des droites pour la partie inférieure de la courbe en C inférieure (courbes type 1) comme indiqué par White (1) et vérifié par Delaplace (4) à température ambiante. Mais l'échelle arithmétique du temps est peu pratique et oblige à de fréquents changements d'unité vu les grandes différences entre les vitesses de transformation en fonction de la température.

b) Graphique échelle autocatalytique - $\log.t$ (7) : $\log \frac{x}{100 - x} = k \log.t + C$ représentation empirique. Il donne des courbes présentant une forte courbure et aucune partie droite quelle que soit la température. Les cinétiques correspondant à la courbe en C inférieure en-dessous de 425°C se rapprochent davantage de droites.

c) Graphique échelle de Johnson- $\log.t$ (8) : $\log \ln \frac{100}{100 - x} = k \log.t + C$, cette relation suppose une germination homogène de vitesse proportionnelle à t^{k-1} avec comme produits de la transformation des sphères dont la vitesse de croissance est constante. Ce graphique s'avère le plus pratique. Pour les températures au-dessus de 400°C on obtient sensiblement des droites d'écartement à peu près constant ; il reste toutefois une certaine courbure au début de la transformation. Dans le domaine de la courbe en C inférieure on obtient des courbes s'écartant franchement de la droite.

La figure 10 montre les cinétiques de transformation entre 75 et 550°C pour l'alliage contenant 0,75 at. % de chrome, la figure 11 les cinétiques entre 375 et 625°C pour l'alliage à 1 at. %. Pour ce dernier alliage on n'a pas tracé de courbes correspondant au C inférieur zone où l'on observe seulement une transformation partielle de la phase β .

On remarquera (figures 10 et 11) que pour la branche inférieure de la courbe en C supérieure correspondant aux températures en-dessous de 425°C la cinétique tend à se ralentir à la fin de transformation et on a un passage progressif d'une droite à une courbe à mesure que la température baisse.

Aux températures les plus basses correspondant à la courbe en C inférieure (zone 75 à 175°C - figure 10) les courbes en S ont leur concavité principale tournée vers la gauche, la cinétique de transformation est donc trop rapide à la fin pour donner des droites. Quand on se rapproche du nez (200 et 225°C) la fin de transformation s'opère plus lentement et l'on retrouve des droites. Au-dessus de 200°C, la vitesse rapide au début devient extrêmement lente en fin de transformation et l'on obtient des sigmoïdes dont la concavité supérieure est tournée vers la droite.

C - CINETIQUE DE TRANSFORMATION POUR LE C SUPERIEUR ENTRE 575 et 400°C

Sur le diagramme de Johnson les courbes représentant la cinétique de transformation sont alors sensiblement assimilables à des droites, notamment après 5 % de transformation.

Pour l'alliage à 0,75 at. % la pente de ces droites décroît de 2,74 à 550°C jusqu'à 2,06 à 450°C, puis recommence à croître quand la température baisse pour atteindre 2,24 à 350°C ; des pentes voisines et un minimum de pente à la même température sont observés dans le cas de l'alliage à 1 at. %. Les valeurs citées sont très inférieures à celles de White qui trouve une pente

Cinétique de transformation

UCr 075 at %

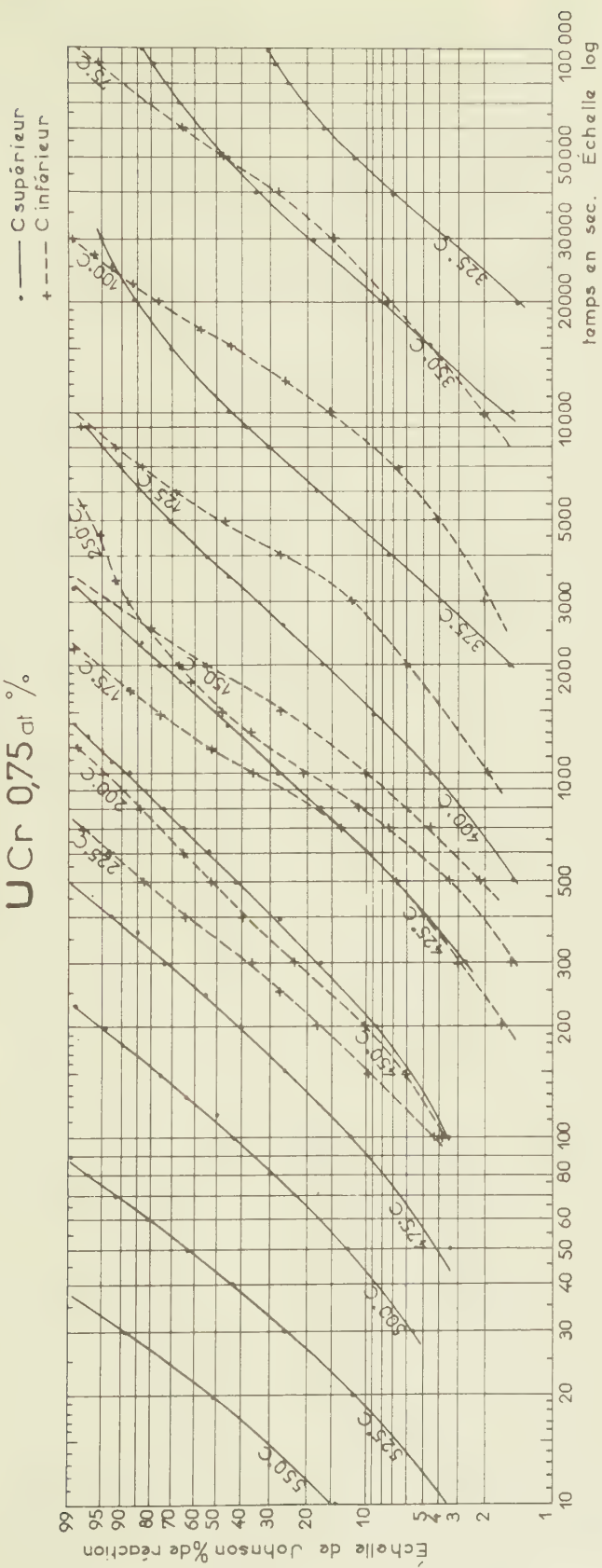


Figure 10

Cinétique de transformation

UCr 1 at%

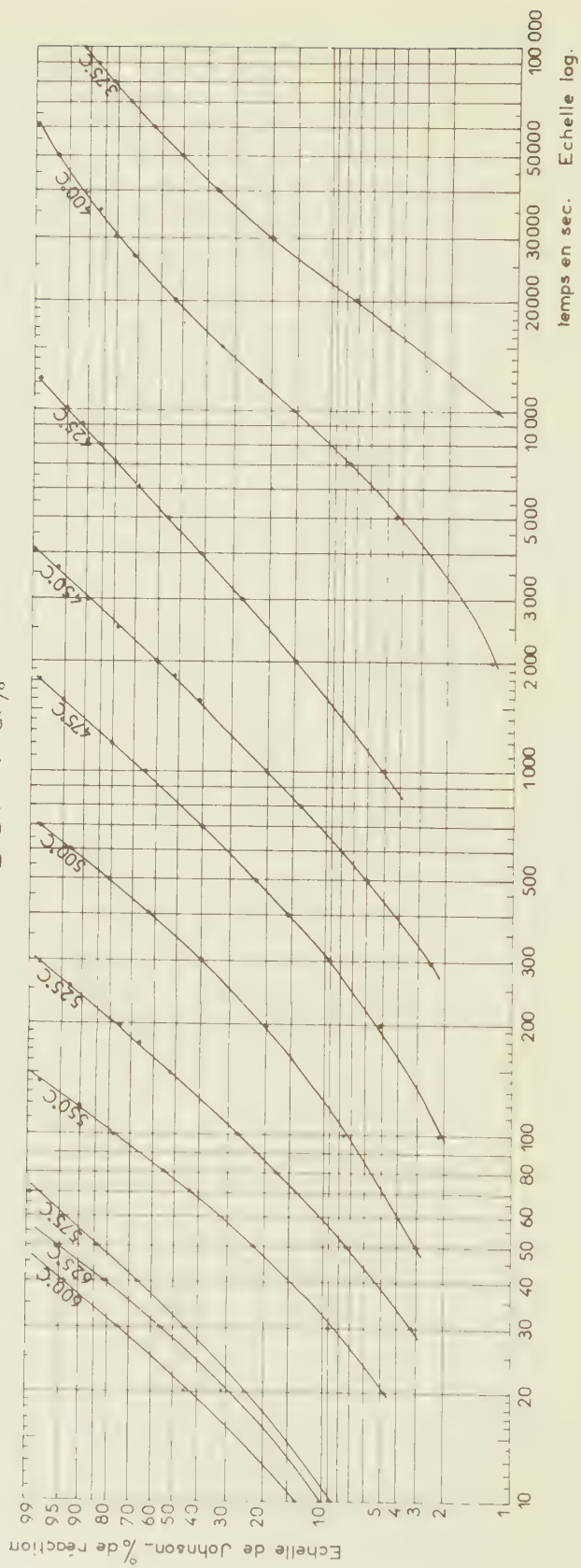


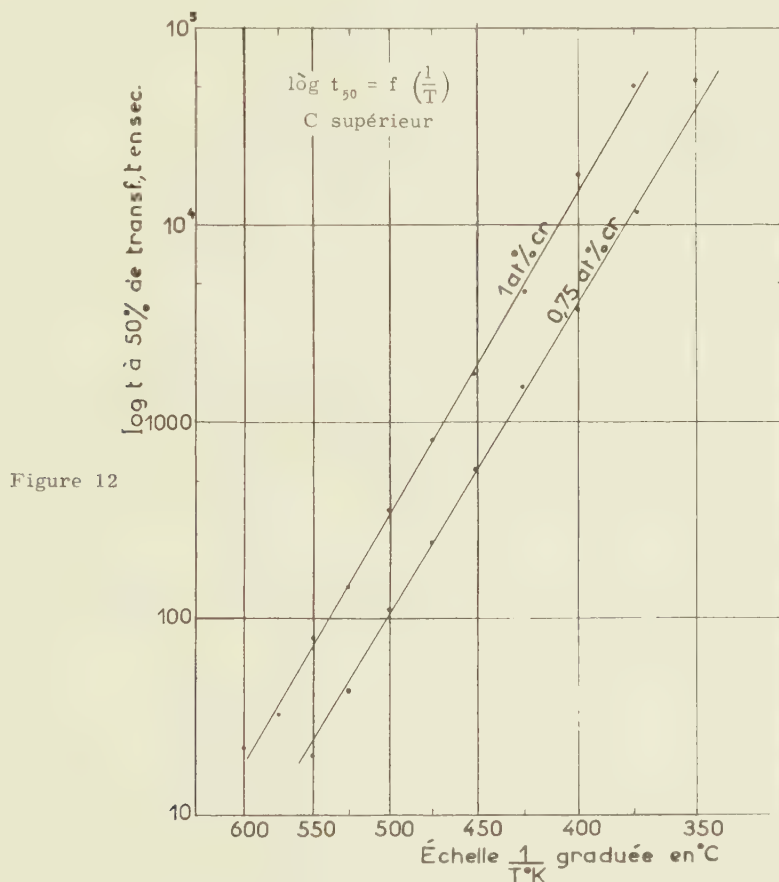
Figure 11

à peu près constante d'environ quatre en-dessous de 530°C, il semble donc que la stabilisation préalable de la phase β à température ambiante modifie profondément la cinétique de transformation dans cette zone.

Une pente inférieure à 4 n'est pas compatible avec la variation de la vitesse de germination en fonction du temps impliquée par Johnson, de plus il est apparent que les produits de la transformation sont loin d'être des sphères. La représentation approximative des cinétiques de transformation par des droites sur le diagramme de Johnson doit donc être considérée comme une coïncidence fortuite et l'analyse mathématique des courbes expérimentales basée sur cette coïncidence n'est pas valable.

Pour chaque alliage, l'influence de la température se fait sentir seulement par l'intermédiaire de la constante C. Portons sur un graphique le logarithme du temps nécessaire pour avoir une fraction donnée de la transformation en fonction de l'inverse de la température absolue. On a choisi 50 % de transformation.

La figure 12 montre que l'on obtient des lignes droites parallèles pour les alliages à 0,75 et 1 at. %, l'alliage à 3 at. % trempé de 800°C a donné des résultats erratiques sauf dans la zone 475 à 550°C où l'on retrouve une droite.



Dans le cas des alliages à 0,75 et 1 at. % le temps nécessaire pour avoir 50 % de transformation peut donc s'écrire :

$$\ln t_{50} = \frac{A}{T} + B$$

$$\text{soit } t_{50} = K e^{-\frac{A}{T}}$$

A, B et K étant des constantes

ceci revient à dire que la constante C dans l'équation de Johnson est de la forme $C = \frac{a}{T} + b$.

Assimilons A à $\frac{Q}{R}$. De la pente des droites de la figure 12 on peut tirer A d'où $Q = 37\,500$ cal/at.gramme, soit un chiffre un peu plus fort que celui (34 000 cal/at.gramme) calculé par

White par la même méthode mais pour des alliages trempés directement de 730°C à la température de transformation sans stabilisation intermédiaire à température ambiante. Si on suppose que la force inductrice de la transformation varie relativement peu dans la zone de température située en-dessous de la partie coudée, le changement dans la vitesse peut être associé principalement avec un changement de mobilité atomique. Mais l'énergie d'activation pour la diffusion du chrome en phase α ou β n'est pas connue, il n'est donc pas possible de faire une comparaison avec la valeur de Q trouvée ici.

On a aussi tracé les courbes $\log. t_{50} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour la courbe en C inférieure des alliages à 0,5 et 0,75 at. % de chrome. La figure 13 montre que, compte tenu d'une certaine dispersion, on obtient des droites sauf aux températures correspondant à la partie coudée et à la branche supérieure de la courbe en C inférieure c'est-à-dire la zone où la force inductrice de la transformation décroît vite et où l'énergie d'activation de germination devient non négligeable devant l'énergie d'activation de diffusion. La pente des parties droites n'est pas identique pour les alliages à 0,5 et 0,75 at. % de chrome, les énergies d'activation correspondantes seraient respectivement de 15 000 et 13 000 cal/at.gramme).

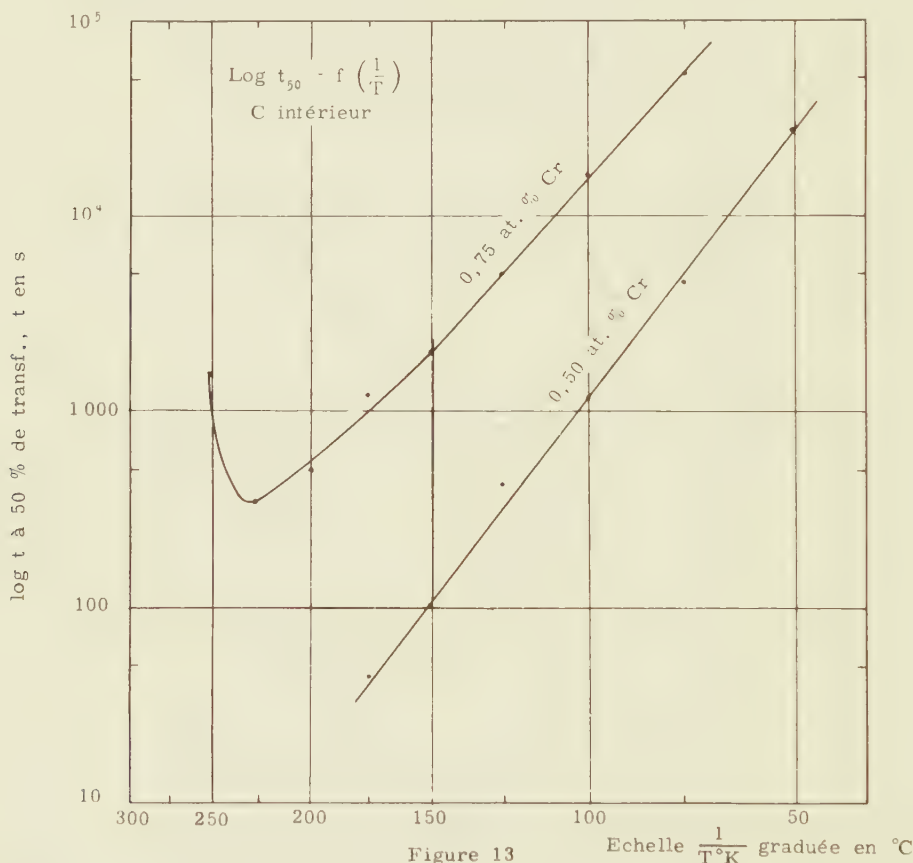


Figure 13

Echelle $\frac{1}{T^{\circ}K}$ graduée en °C

V - CARACTERISTIQUES DES TRANSFORMATIONS DANS LES ALLIAGES URANIUM-CHROME

A - DIAGRAMME D'EQUILIBRE POUR LES FAIBLES TENEURS EN Cr

La partie du diagramme correspondant aux faibles teneurs en chrome a été établie (figure 14) : d'une part par dilatométrie avec une vitesse de chauffe ou de refroidissement de 6 ou de 50°C par heure, d'autre part par trempe de différentes températures et détermination des phases.

La température eutectoïde indiquée est celle correspondant à la transformation en cours de chauffe : même à 6°C par heure, on a observé une très forte hystérésis entre le chauffage et le refroidissement (alliage 0,5 at. % de chrome, $\beta \rightarrow \alpha$: $660 \pm 5^{\circ}C$ au chauffage, $626 \pm 5^{\circ}C$ au refroidissement). La non possibilité d'obtenir les phases β et α en équilibre en-dessous de 650°C, zone où la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se poursuit si elle a été amorcée par passage à température inférieure, confirme bien que la température eutectoïde n'est pas inférieure à 650°C.

Système U Cr

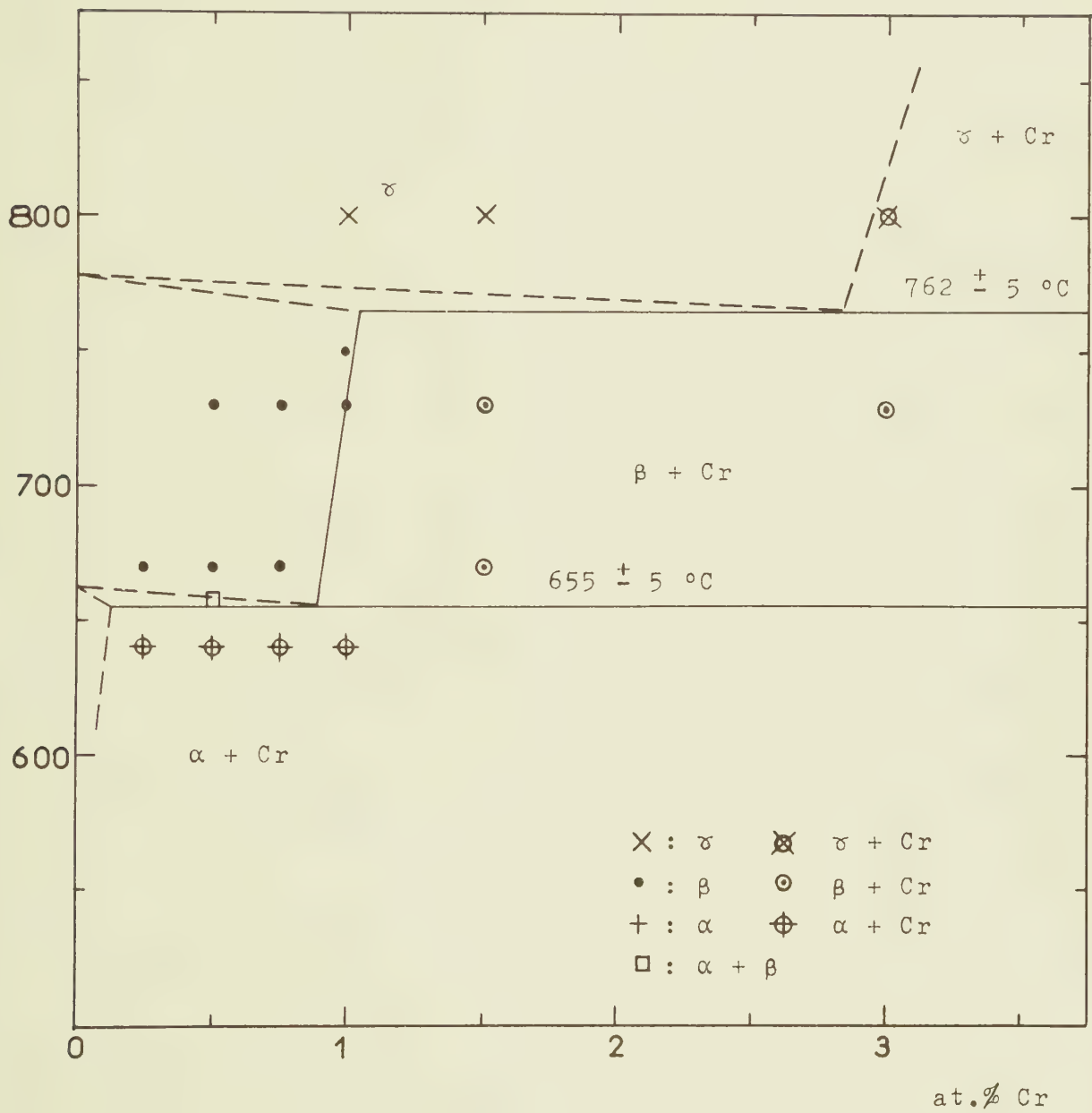


Figure 14

Forme des courbes en "C" des diagrammes TTT

- trempe isotherme directe
----- trempe préalable à l'ambiante

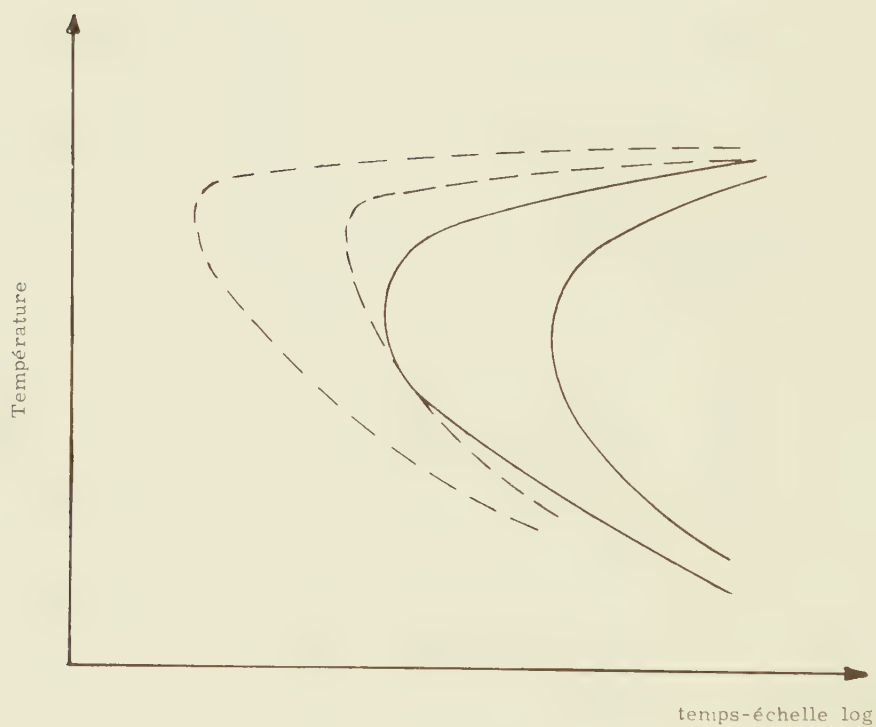


Figure 15

Comme indiqué précédemment, après stabilisation à 730°C on obtient les mêmes courbes TTT pour les teneurs en chrome supérieures ou égales à 1 at. % ; ceci suppose une solubilité solide du chrome voisine de 1 at. % à 730°C et on en a tenu compte pour le tracé du diagramme. La solubilité solide en phase α était moindre que 0,25 at. %. Le diagramme présenté se caractérise par une solubilité solide en phase β plus faible que celle indiquée par Moth et Haines (9) ou White (1), et par une température eutectoïde élevée. D'une façon générale nos résultats confirment ceux de Ivanov et Badaeva (10) pour la partie riche en uranium du diagramme, cependant nous trouvons une solubilité solide en phase γ supérieure. La solubilité est un peu inférieure à 3 at. % à 800°C ; le même alliage trempé de 910°C ne laisse voir aucune trace d'eutectique.

B - FACTEURS AFFECTANT LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION A DIVERSES TEMPERATURES

Nos diagrammes TTT obtenus par réchauffement de la phase β métastable montrent quelques différences avec les diagrammes de White obtenus après trempe isotherme normale à partir de 720°C. Il a été vérifié que ces différences proviennent bien du passage préalable de la phase β à température ambiante.

Les courbes sont déplacées vers la gauche et déformées comme indiqué figure 15. Les temps d'incubation devenant plus courts, il est plus difficile de franchir sans transformation les zones où la vitesse de décomposition est maximale, par réchauffement à partir de 20°C que par refroidissement à partir de 720°C. Ces phénomènes s'expliquent si l'on admet qu'au voisinage de l'équilibre (branche supérieure des courbes en C) la vitesse de germination est faible et la vitesse de croissance notable. En effet, la stabilisation préliminaire à température ambiante a vraisemblablement pour effet de créer un grand nombre de germes latents martensitiques qui se développent dès qu'on les porte dans une zone de température où la croissance est possible. Ceci expliquerait aussi pourquoi on obtient un grain α 5 à 6 fois plus fin au-dessus de 550°C par réchauffement à partir de l'ambiante que par trempe isotherme à partir de 680 - 750°C.

Il est connu (9) (11) (12) qu'une déformation mécanique est capable d'induire la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à température ambiante. En vue d'étudier l'influence de la phase α formée à température ambiante sur la cinétique de transformation à différentes températures, des éprouvettes contenant 0,75 ou 1 at. % de chrome ont été trempées de 730°C, puis sablées à l'alumine fine. Le sablage produit des déformations superficielles qui retransforment complètement en phase α la surface des échantillons comme indiqué par les rayons X. Aussitôt après sablage les éprouvettes ont été placées dans l'un des dilatomètres et réchauffées jusqu'à des températures comprises entre 100 et 625°C.

Quelle que soit la température de décomposition isotherme le sablage a eu pour effet de supprimer le temps d'incubation. Le temps correspondant à la fin de transformation a été inchangé aux températures correspondant à la courbe en C supérieure, nettement raccourci dans le domaine de la courbe en C inférieure (figure 37).

Il apparaît donc que dans la zone correspondant au C inférieur les grains α nés à température ambiante (phase α sursaturée) croissent avec la même vitesse et jouent le même rôle autocatalytique au point de vue germination que ceux nés à la température de décomposition isotherme étudiée. Par contre, quand on rentre dans la zone de température correspondant à la branche inférieure de la courbe en C supérieure, les plaquettes α nées à la température ambiante se contentent de croître avec la vitesse normale à cette température et leur influence sur la décomposition de la phase β résiduelle est négligeable si leur nombre était faible au départ ; l'apparition de phase α n'a pas d'effet germinatif secondaire lié aux déformations à la transformation.

C - REVERSIBILITE DE LA TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ EN-DESSOUS DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE

D'après Holden (11) (13), un monocristal β d'alliage uranium-chrome partiellement transformé à température ambiante, plongé dans un bain de plomb à 625°C (pendant 10 minutes) puis trempé, redonne un monocristal β sans trace de transformation. On aurait ainsi réversion $\alpha \rightarrow \beta$ dans une zone de température où les phases en équilibre sont normalement l'uranium α (non sursaturé) plus du chrome.

Nous avons étudié le phénomène de réversion : d'une part après décomposition partielle à température ambiante et rechauffage rapide entre 20 et 660°C, d'autre part après décomposition isotherme entre 20 et 660°C et rechauffage rapide à 650°C. Les traitements thermiques ont été faits dans des bains de sel ou des bains métalliques ; les conclusions ont été les suivantes :

- La phase β partiellement décomposée, à température ambiante, continue de se transformer si on la chauffe entre 20 et 635°C ; il n'y a donc pas possibilité de réversion en-dessous de 635°C. Après réchauffage entre 635 et 650°C, la réversion peut être obtenue même sur des échantillons complètement transformés, à 640°C elle est généralement partielle.

- Comme on pouvait s'y attendre la possibilité de réversion $\alpha \rightarrow \beta$ est liée à la température à laquelle fut produite la transformation préliminaire $\beta \rightarrow \alpha$, c'est-à-dire à l'état initial de la phase α . Après réchauffage à 650°C, la réversion $\alpha \rightarrow \beta$ est observée si la décomposition isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ préliminaire a été faite à une température inférieure à 550°C ; au-dessus de 550°C (transformation eutectoïde) il n'est pas possible de l'obtenir.

On peut en déduire que la phase α apparue aux températures correspondant soit à la courbe en C inférieure, soit à la branche inférieure de la courbe en C supérieure, est sursaturée en chrome. Un laminage à température ambiante après décomposition isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ a pour effet de supprimer le phénomène de réversion à 650°C quelle que soit la température à laquelle a été faite la décomposition isotherme $\beta \rightarrow \alpha$.

D - FIN APPARENTE DE TRANSFORMATION

Aux températures correspondant : pour l'alliage à 0,75 at. % à la branche supérieure de la courbe inférieure, et pour l'alliage à 1 at. % tout le domaine de la courbe inférieure, il a été observé que la transformation se ralentit ou même s'arrête momentanément avant d'être terminée, puis se réaccélère au bout d'un certain temps ; on peut avoir ainsi plusieurs étapes successives. Le phénomène est de plus en plus marqué et intéresse des quantités de phase β résiduelle de plus en plus grandes quand la teneur en chrome croît et qu'on s'élève en température au-dessus de la partie coudée de la courbe en C inférieure. Si on trempe et qu'on examine micrographiquement les éprouvettes de dilatométrie, on voit que les régions non transformées correspondent à des plages isolées relativement assez grandes et non à une répartition de phase β résiduelle dans chaque grain β initial. Dans certains cas, le ralentissement de la transformation semble indiquer une fin apparente de transformation, mais chaque fois qu'on a maintenu la température assez longtemps la décomposition s'est poursuivie jusqu'à disparition de la phase β . Il ne paraît donc pas y avoir réellement transformation anisotherme mais plutôt ralentissement momentané aux températures et concentrations pour lesquelles la force inductrice de la transformation est faible.

E - INFLUENCE DE LA TAILLE DU GRAIN β SUR LA TAILLE DU GRAIN α

a) Taille du grain β

Plusieurs facteurs déterminent la taille du grain β telle qu'on peut la mesurer à température ambiante après trempe.

Par trempe à partir de la phase γ , on obtient habituellement un grain plus grossier (1 à 4 mm) que par trempe à partir du domaine β (0,8 à 1 mm) ; pour des teneurs en chrome élevées (3 at. %) le diamètre après trempe de γ décroît jusqu'à 0,3 - 0,6 mm.

Considérons seulement les trempes à partir du domaine β . La taille du grain β est alors influencée par l'addition qui permet la stabilisation à température ambiante : le silicium donne un grain grossier, le manganèse un grain assez fin, le chrome un grain intermédiaire. Enfin le diamètre du grain β dépend de la taille du grain de la phase α qui lui a donné naissance et de la vitesse de chauffe au passage $\alpha \rightarrow \beta$.

Si le matériau α initial a la structure à gros grains obtenue par refroidissement lent à partir de 700°C, le chauffage en bain de sel entre 670 et 740°C conduit toujours à un grain β grossier (14), par contre si on part de la phase α recristallisée après laminage (grains de 20 à 30 μ) le grain β après trempe ne dépasse pas 200 μ (figure 16).

Le grain β le plus fin est obtenu à partir du métal écroui et non recristallisé. Par passage $\alpha \rightarrow \beta$ lent (20°C/mn) après trempe on stabilise un grain β encore grossier (200 à 400 μ). Mais le passage $\alpha \rightarrow \beta$ rapide par plongée dans un bain de sel entre 670 et 740°C donne après trempe un grain β de 30 à 100 μ (figure 17) ; la polygonisation et l'existence de petits grains insulaires font paraître le grain moyen plus fin qu'il n'est en réalité. Le grain β est stable dans les alliages uranium-chrome, des recuits de 20 à 100 mn entre 670 et 730°C ne montrent pas de croissance de la taille ; par contre à partir de 740°C on observe un grossissement discontinu et rapide.

Le grain β est en général plus gros que le grain α qui lui a donné naissance ce qui tendrait à prouver que pour ces alliages la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ n'est pas martensitique ; aucune texture

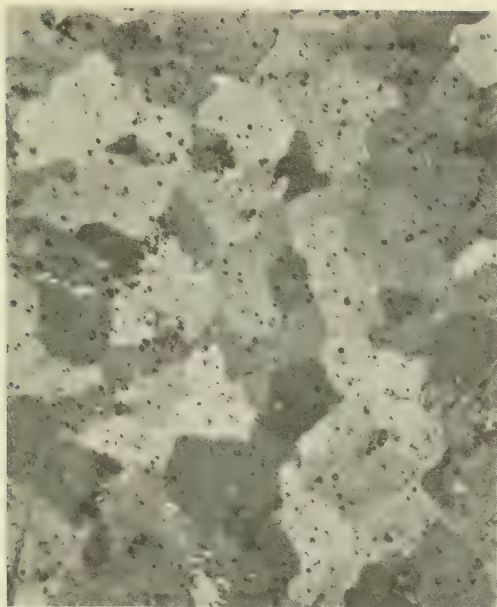


Figure 16 - $\times 150$ L.P. UCr 0,5 laminé à 300-500°C, recristallisé à 550°C + 20 mn à 720°C TE- $\beta < 200 \mu$, traces de décomposition.

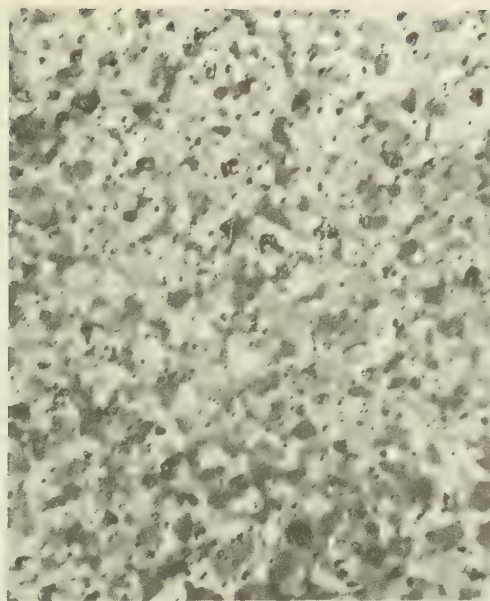


Figure 17 - $\times 150$ L.P. UCr 0,5 laminé à 300-500°C + 20 mn à 720°C TE- $\beta < 100 \mu$.

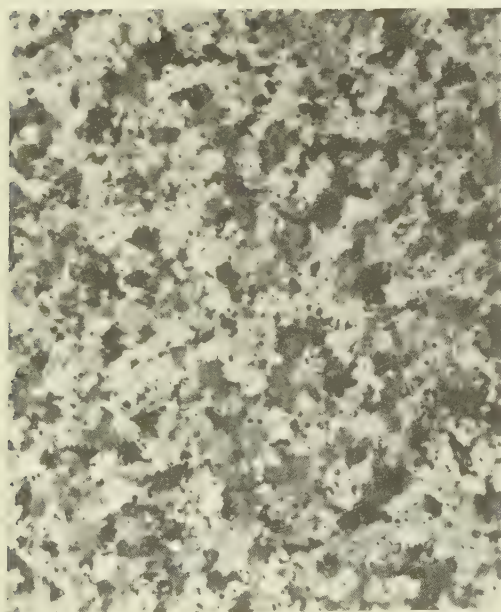


Figure 18 - $\times 150$ L.P. UCr 0,5 laminé + 20 mn à 720°C TE + 7 jours à 25°C- $\alpha < 100 \mu$.

TE : trempe à l'eau.

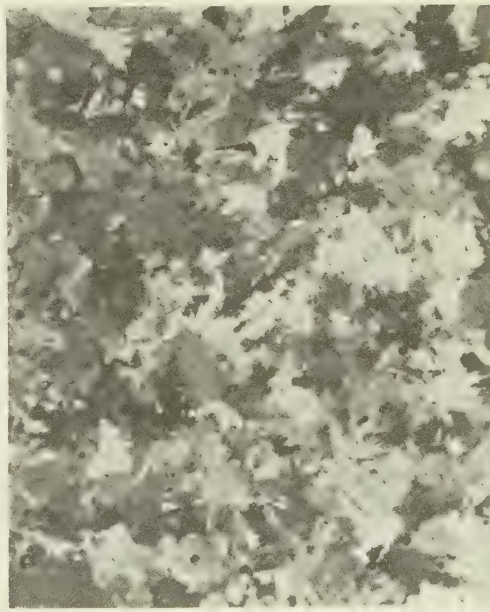


Figure 19 - $\times 150$ L.P. UCr 0,5 laminé + 20 mn à 720°C TS 475°C : 12 mn TE- $\alpha < 100 \mu$.

TS : trempe dans un bain de sel.

n'a pu être décelée dans la phase β par diffraction, alors que la phase α initiale possédait une très forte orientation préférentielle [010] provenant du laminage entre 300 et 500°C.

b) Taille du grain α

On a porté à 720°C dans un bain de sel une série d'échantillons de l'alliage à 0,5 at. % de chrome brut de laminage, la phase β à 720°C possédait alors un grain fin de 50 à 100 μ comme indiqué au paragraphe précédent ; ces échantillons ont ensuite été trempés de 720°C jusqu'à la température de décomposition isotherme. On a comparé la taille du grain α après transformation à différentes températures à la taille du grain β qui lui a donné naissance. Les résultats sont résumés figure 22.

La taille du grain α est inférieure ou égale à celle du grain β aux températures correspondant à la branche inférieure de la courbe en C supérieure et tout le domaine de la courbe en C inférieure (figures 18 - 19), elle devient plus grande pour la partie coudée et la branche supérieure de la courbe en C supérieure (figures 20 - 21). Les joints de grains sont arrondis au-dessus de 550°C, déchiquetés en-dessous de cette température.

La finesse particulière du grain β initial a plusieurs effets liés à la nature des transformations aux diverses températures :

- Dans le domaine de la courbe en C inférieure l'abondance des joints gêne la transformation martensitique et ralentit la cinétique de décomposition.

- Entre 400 et 550°C le grain α moyen tend à se rapprocher de la taille du grain β initial ; contrairement à ce que l'on observe quand on part d'un grain β grossier, le grain α étant alors nettement plus fin que le grain β initial. Il semble donc que d'une part dans cette zone de température la germination est homogène, il n'y a pas de germination préférentielle aux joints β et que d'autre part la densité des germes α est telle qu'il s'en trouve rarement plus d'un dans chaque grain β de diamètre 50 à 100 μ .

- A 600°C le grain α est maximal (figure 22), il est nettement plus gros que lorsque l'on décompose à la même température le même alliage mais ayant un grain β grossier, l'énergie emmagasinée dans les joints β favorise donc la croissance des grains α . Les courbes TTT montrent que 600°C correspond à la vitesse de décomposition la plus grande.

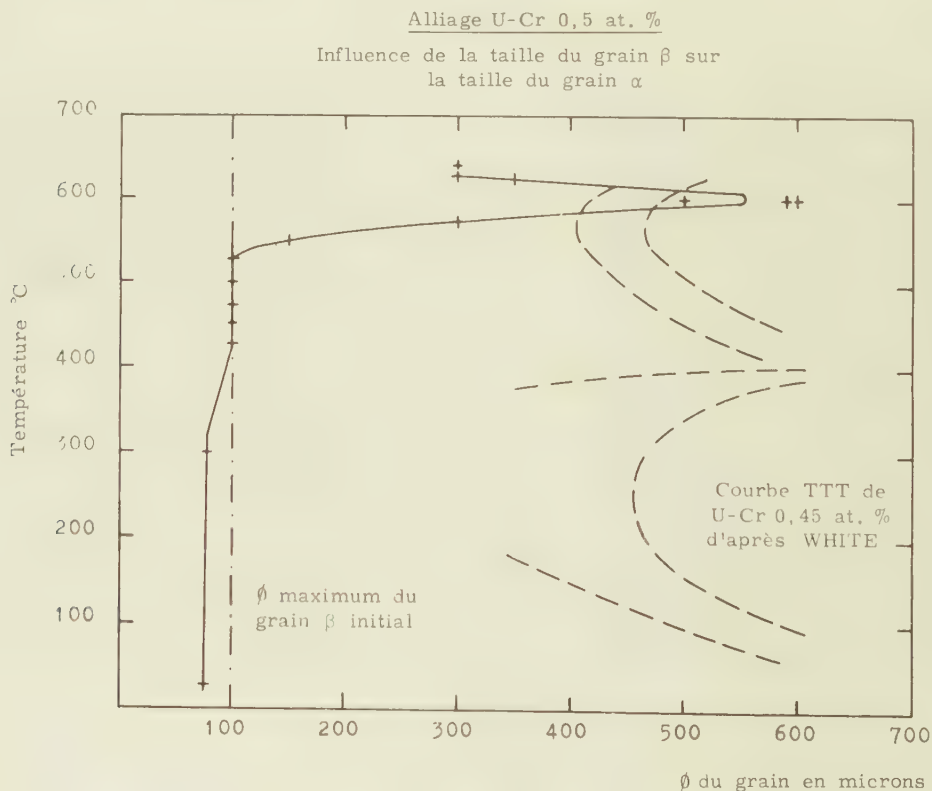


Figure 22



Figure 20 - $\times 150$ L.P. UCr 0,5 laminé + 20 mn à 720°C TS 600°C : 15 mn TE - Grains α grossiers, matrice à grains β fins.

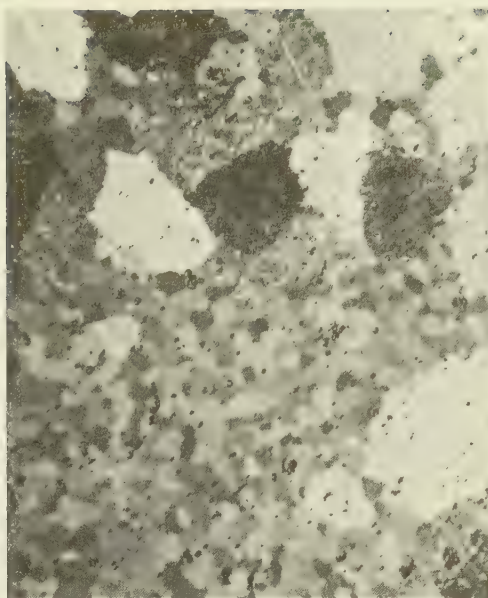


Figure 21 - $\times 150$ L.P. UCr 0,5 laminé + 20 mn à 720°C TS 635°C : 40 mn TE - Grains α grossiers avec précipités - Grains β fins.



Figure 24 - $\times 150$ L.P. UCr 3 15 mn à 800°C TE + 4 mn à 600°C TE - Grains β avec précipitation de chrome aux joints et sous joints.



Figure 25 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C TS 625°C : 10 mn TE - Grains α macclés à contours irréguliers et phase β résiduelle.

- A 625 et 640°C, la taille du grain α est plus faible qu'à 600°C (figure 21) et indépendante de la taille du grain β initial.

F - VARIATION DES PARAMETRES CRISTALLINS EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHROME

Il s'agit des paramètres à température ambiante.

a) Paramètres de la phase α orthorhombique sursaturée

Par suite de la difficulté à décomposer la phase β par le mécanisme correspondant au C inférieur quand la teneur en chrome croît, deux concentrations en chrome ont pu être utilisées : 0,5 et 0,75 at. %.

On n'a pas trouvé de différence sensible entre les deux alliages ; la variation des paramètres en pour cent par rapport à l'uranium non allié a été :

$$\underline{a} : 0 \% \quad \underline{b} : - 0,1 \% \quad \underline{c} : - 0,22 \%$$

Il y a donc une légère contraction, l'axe $\underline{c}$ étant le plus affecté.

- Alliage U-Cr en phase β .

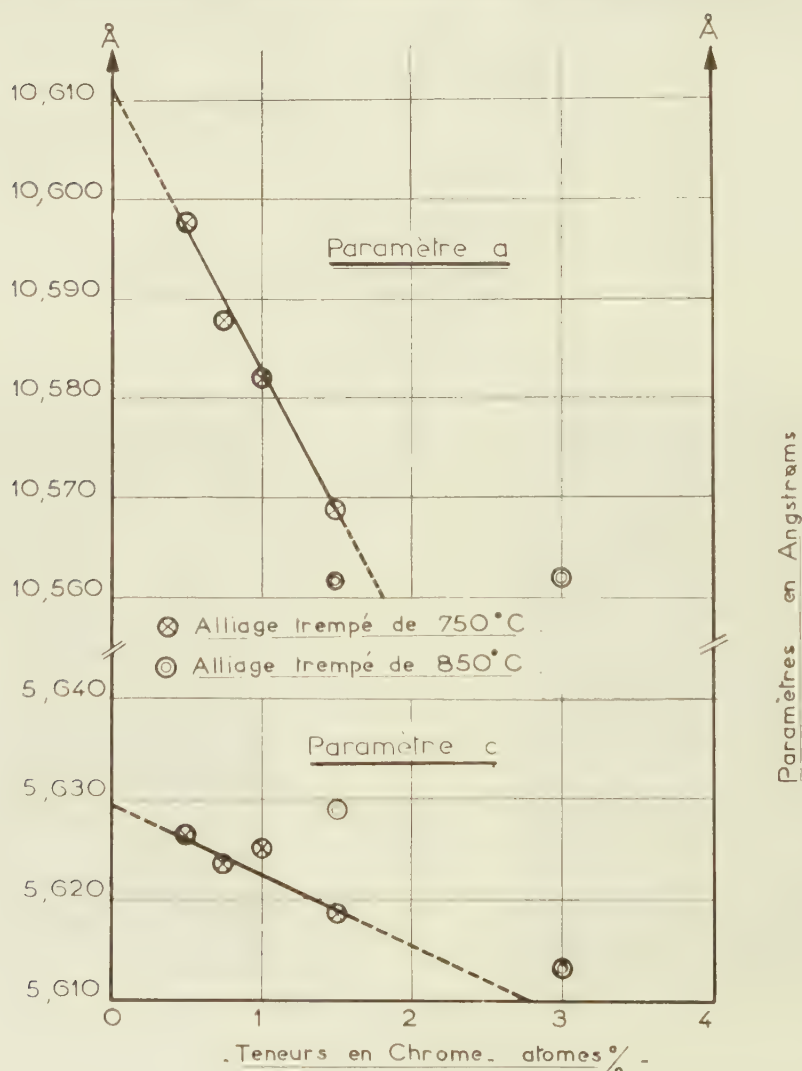


Figure 23

b) Paramètres de la phase β tétragonale sursaturée

La figure 23 montre qu'on a une contraction des paramètres quand la teneur en chrome croît, a décroissant le plus. La trempe à partir de la zone γ (850°C) induit de fortes contraintes dans la phase β qui se forme au cours du refroidissement brutal et on observe dans ce cas un dédoublement des raies, une forte dispersion et une évolution dans le temps à température ambiante de la valeur des paramètres.

Le chrome a donc pour effet général de contracter les mailles α et β ce qui est normal si on se rappelle que son diamètre atomique est plus faible que celui de l'uranium en phase α ou β .

VI - NATURE DES TRANSFORMATIONS DANS LES ALLIAGES URANIUM-CHROME -

La compréhension des phénomènes est rendue plus difficile par la non connaissance d'un certain nombre de caractéristiques : la solubilité solide du chrome dans la phase β métastable entre 655°C et la température ambiante est inconnue, on présume qu'entre 600 et 655°C elle est de l'ordre de 0,75 at. %, la solubilité solide dans l'uranium α est nettement inférieure à 0,25 at. %. On ignore les vitesses de diffusion du chrome en phase β et α , leur connaissance aurait pu fournir des indications intéressantes sur la cinétique de transformation et de précipitation.

La précipitation du chrome en phase β métastable avant transformation a été observée pour les alliages contenant plus de 0,75 at. % de chrome, après quelques minutes entre 550 et 650°C (figure 24) ; au-dessus de 600°C, la précipitation est très rapide, elle se termine en une dizaine de minutes. A 300°C la précipitation en phase β est amorcée en 500 heures. La précipitation se fait aux joints, sous joints et à l'intérieur des grains β .

A - TRANSFORMATION POUR LA PARTIE COUDEE ET LA BRANCHE SUPERIEURE DE LA COURBE EN C SUPERIEURE

Dans cette zone le grain α présente une forme assez régulière surtout à haute température (figures 21 et 25) et peut être beaucoup plus gros que le grain β qui lui a donné naissance. L'aspect micrographique après décomposition partielle montre nettement qu'on a affaire à une transformation du type eutectoïde $\beta \rightarrow \alpha + \text{Cr}$. Le chrome précipite sous forme de globules souvent alignés.

A 625°C et au-dessus, les précipités sont suffisamment espacés pour être mis en évidence au microscope optique grâce à l'attaque préférentielle au cours du polissage électrolytique (figures 21, 25, 26). L'examen au microscope électronique sur lames minces montre en effet que leur taille est de l'ordre de 0,05 μ (figures 27 et 28) ; on retrouve les alignements observés au microscope optique.

Quand la température baisse, les précipités deviennent plus fins, leur répartition restant la même (figure 29).

L'examen direct de lames minces par transmission (15) permet de reconnaître par microdiffraction les phases α ou β . On peut ainsi faire les études sur des échantillons partiellement transformés où les risques de coalescence ou précipitation après transformation sont limités. Les informations ne sont pas liées aux résultats de l'attaque comme dans l'examen de réplique ; l'attaque préférentielle préalable alors nécessaire pour la mise en relief des précipités donne des résultats peu reproductibles pour ces alliages où la précipitation est très fine.

B - TRANSFORMATION POUR LA BRANCHE INFÉRIEURE DE LA COURBE EN C SUPERIEURE

Les micrographies (figures 30, 31, 32, 33 et 34) montrent l'aspect micrographique après transformation dans le domaine de température correspondant à cette zone. A 550°C on est très proche de la partie coudée et la plupart des grains ont des contours arrondis, dès 525°C on a un aspect nettement aciculaire qui varie peu quand la température s'abaisse à 500, 450 ou 400°C. L'aspect micrographique est semblable si la décomposition isotherme est faite après refroidissement à partir de 730°C ou après réchauffement de la phase β métastable à partir de la température ambiante.

Il apparaît clairement qu'il existe des relations d'orientation entre la phase α et la matrice β initiale, ces relations étant particulièrement bien mises en évidence quand le grain β est très gros, le nombre d'orientations possibles dans chaque grain est limité.

Nous avons montré précédemment que, à ces températures, la taille du grain α n'était pas supérieure à celle du grain β , et d'autre part les grains α ne chevauchent pas les joints β .



Figure 26 - $\times 1400$. Même échantillon que figure 25. Précipitation de chrome dans les grains α (zone inférieure) - Pas de précipitation en β .



Figure 27 - $\times 30000$. UCr 0,75 15 mn à 730°C TS 625°C : 15 mn TE - Précipités alignés dans la phase α - Lignes de dislocations ancrées sur les précipités.



Figure 28 - $\times 120000$. Même échantillon que figure 27. Précipités de chrome alignés - Dimension $0,05\ \mu$ environ.



Figure 29 - $\times 60000$. UCr 0,75 15 mn à 730°C TS 600°C 7 mn TE - Précipités de Chrome alignés - Lignes de dislocations.

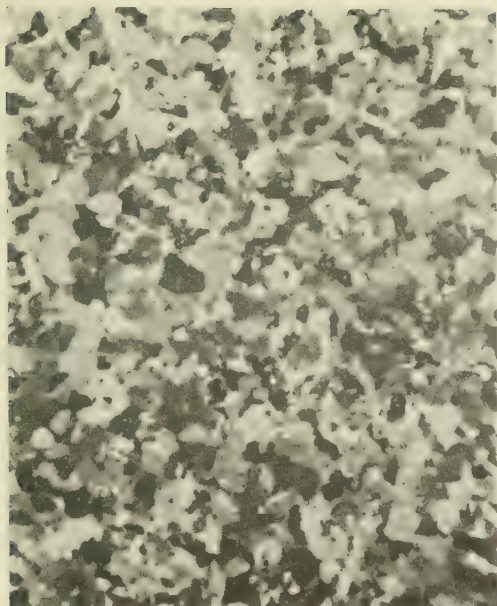


Figure 30 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C + 550°C 2 mn TE - Grains α à contours arrondis et grains α aciculaires.

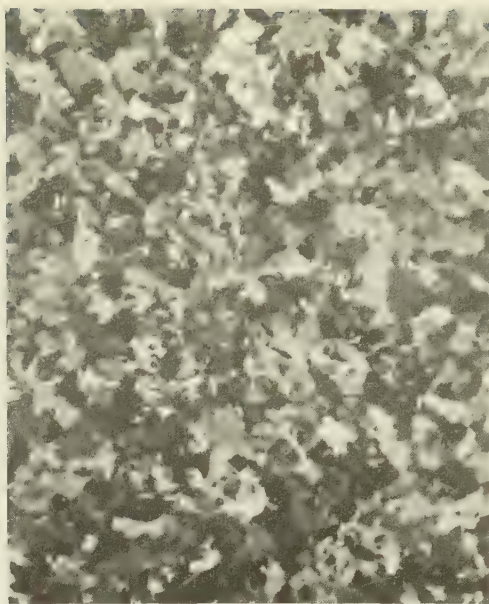


Figure 31 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C TE + 525°C 4 mn TE - Grains α aciculaires.



Figure 32 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C TE + 500°C : 8 mn TE - Grains α aciculaires.

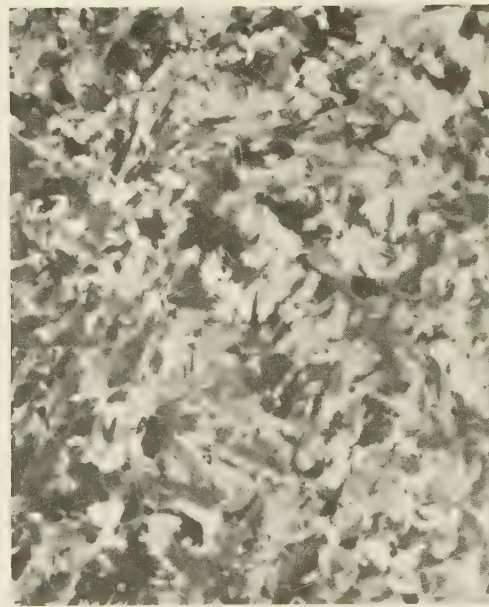


Figure 33 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C TE + 450°C 42 mn TE - Grains α aciculaires.

Les plaquettes formées au cours de la transformation font apparaître sur la surface d'un échantillon en phase β stabilisée par trempe, poli à température ambiante puis réchauffé et décomposé sous vide à 475°C (figure 35) un relief identique à celui de la transformation martensitique à température ambiante.

Il semble donc que la transformation comporte un mécanisme de cisaillement, la cohérence étant maintenue entre les phases α et β .

Nous avons vu que la variation de la cinétique de transformation en fonction de la température dans cette zone était peut être réglée par la vitesse de diffusion du chrome. L'examen de lames minces par transmission au microscope électronique (figure 36) montre que la matrice α est constituée de sous grains allongés donnant souvent un aspect de bandes traversées sans déviation apparente par les macles. Compte tenu des faibles dimensions des précipités à 625 et 600°C on doit s'attendre, s'il y a précipitation au-dessous de 550°C dans la zone de transformation cohérente, à trouver des précipités encore plus fins, de forme probablement lamellaire. Nous pensons que le chrome se trouve précipité le long des sous joints qui constitueraient ainsi un réseau de lamelles très fines (épaisseur inférieure à 200 Å).

Si on considère la succession des mécanismes de décomposition quand la température baisse, il semble extrêmement probable qu'on ait pour la branche inférieure du C supérieur une décomposition bainitique avec précipitation de chrome. L'énergie d'activation de la transformation ne varie pas entre 600 et 450°C (UCr 1 at. %), il semble donc que ce soit le même phénomène qui règle les vitesses de transformation eutectoïde au-dessus de 525°C et de transformation bainitique au-dessous de 525°C ce phénomène ne peut être que la précipitation du chrome. Les mécanismes seraient alors les suivants aux températures décroissantes : précipitation de chrome, pas de cohérence - précipitation, cohérence - pas de précipitation, cohérence.

Nous admettons donc que la transformation est bainitique. La possibilité de réversion $\alpha \rightarrow \beta$ en-dessous de la température d'équilibre pour les alliages transformés dans la zone considérée ici (transformation bainitique) indique que la phase α issue de la transformation bainitique est encore notablement sursaturée.

C - TRANSFORMATION DANS LA ZONE DE LA COURBE EN C INFÉRIEURE -

Les micrographies (figures 38 et 39) montrent l'aspect obtenu après décomposition à 250 et 75°C ; la structure ne varie pas avec la température dans tout le domaine de la courbe en C inférieure. La microscopie électronique montre un réseau de sous joints, mais on ne retrouve pas la structure en bandes caractéristique de la transformation à plus haute température. Le mécanisme martensitique très apparent quand la transformation est peu avancée et qu'on voit des plaquettes α prenant parfois toute la section d'un grain β , semble beaucoup moins évident quand la décomposition est terminée. En effet le nombre de directions de cisaillement actives est faible dans chaque grain β . Les plaquettes en se rejoignant donnent naissance à des grains α dont les dimensions se rapprochent de celles des grains β et dont les joints correspondent alors en grande partie aux grains β à contours arrondis. Les joints restent déchiquetés seulement dans les zones où l'on a interférence entre deux directions de cisaillement dans un même grain β .

Plusieurs auteurs (4, 9, 11, 12, 16, 17) ont étudié la décomposition de la phase β aux températures voisines de l'ambiante et son caractère martensitique semble établi. Quoique relativement lente elle est encore beaucoup trop rapide à ces températures pour que la diffusion du chrome joue un rôle ; il n'y a donc pas de variation de composition ou précipitation. Il est bien connu que la transformation provoque un relief sur une surface polie et qu'elle peut être induite par déformation mécanique.

La transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$ étant isotherme est donc activée thermiquement, l'énergie d'activation doit être inférieure à celle de la décomposition bainitique, les résultats numériques cités précédemment étant en accord avec ce principe. La croissance de chaque plaquette est lente, l'énergie d'activation de diffusion ou de croissance n'est donc pas négligeable, contrairement aux cas de la martensite des aciers.

La réversibilité a été confirmée. Selon Kurdjumov (18) elle est un "facteur clé" des transformations martensitiques. On notera que nous l'avons observé aussi dans le cas de la transformation bainitique ce qui n'est pas en contradiction avec les idées admises si on admet que la matrice α est encore partiellement sursaturée.

La décomposition martensitique de l'uranium est autocatalytique comme celle de l'acier (19). Le nombre de germes apparaissant dans la phase β non transformée est fonction non seulement du temps mais aussi de la fraction de phase α déjà transformée.



Figure 34 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C TE + 400°C : 316 mn - Grains α aciculaires.

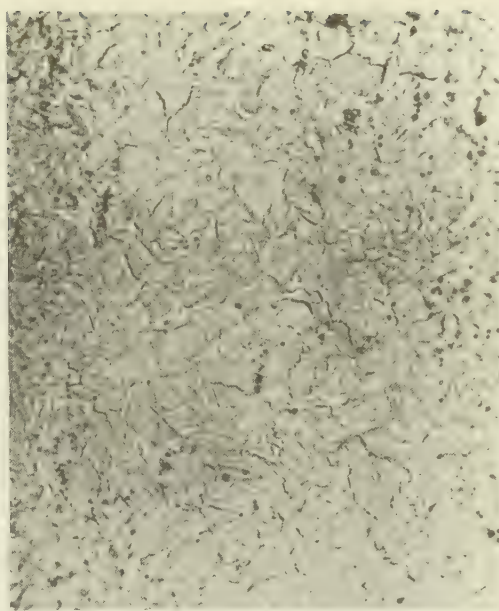


Figure 35 - $\times 150$. UCr 1 30 mn à 730°C TE, polissage puis recuit sous vide 40 mn à 475°C. Surface en relief après transformation.

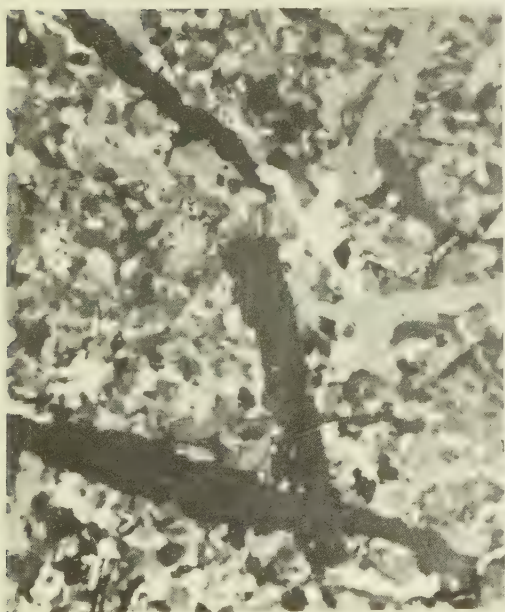


Figure 37 - $\times 150$ L.P. UCr 1 30 mn à 730°C TE décomposé partiellement à 150°C, puis porté à 525°C - Grandes plaquettes de phase α + grains aciculaires.



Figure 38 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn à 730°C TE + 32 mn à 250°C - Joints des grains α soit déchiquetés soit arrondis quand ils correspondent aux anciens joints β .



Figure 36 - $\times 30000$. UCr 0,75 15 mn à 730°C TS 450°C : 45 mn TE - Phase α maclée avec sous grains en forme de bandes.

VII - CONCLUSIONS -

Il a été observé dans les alliages uranium-chrome trois modes possibles de transformation quand la température et la concentration en chrome varient :

- une transformation eutectoïde au-dessous de 525°C ;
- une transformation bainitique dans la zone correspondant à la branche inférieure de la courbe en C supérieure ;
- une transformation martensitique isotherme à basse température dans la zone correspondant à la courbe en C inférieure.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ AU VOISINAGE DE L'ÉQUILIBRE DANS L'URANIUM PUR OU ALLIÉ

Les plaquettes minces ($25 \times 4 \times 1$ mm) servant d'éprouvettes ont été portées dans un dilatomètre sous vide à $680 - 700^\circ\text{C}$ puis refroidies en quelques minutes jusqu'à la température de décomposition isotherme étudiée. On a limité l'étude pour chaque alliage à la température de palier la plus basse à laquelle il était possible de descendre sans débiter la transformation en cours de refroidissement, compte tenu de la relative lenteur d'établissement du régime isotherme (2 à 3 minutes) à partir du domaine de stabilité de la phase β . Le temps zéro correspond à l'arrivée en température.

Huit types de métal ou d'alliage ont été étudiés soit :

- uranium électrolytique refondu : moins de 50 ppm d'impuretés métalliques ;
- uranium techniquement pur : moins de 200 ppm d'impuretés métalliques ;
- uranium impur : Fe 0,08 at. % - Al 0,13 at. % ;
- alliage à 1 atome pour cent de zirconium ;
- alliage à 0,5 atome pour cent de chrome ;
- alliage à 3 atomes pour cent de chrome ;
- alliage à 0,7 atome pour cent de molybdène ;
- alliage à 0,25 atome pour cent de molybdène.

I - DIAGRAMME TTT AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE -

La figure 40 indique pour les huit matériaux considérés le début et la fin de la transformation ; on en déduit les conclusions suivantes :

- La transformation isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium même très pur commence après un temps d'incubation qui peut être très important à haute température ; elle se poursuit avec une vitesse relativement lente.

- Plus l'uranium est pur, plus la transformation se produit à température élevée ; tous les éléments d'addition qui ont été considérés ont eu pour effet d'augmenter le temps d'incubation et le temps pendant lequel la décomposition se poursuivait à une température donnée ; même les teneurs limitées à 0,1 atome pour cent ont un effet sensible.

Si on considère les concentrations atomiques, certaines additions comme le molybdène retardent et ralentissent énormément la transformation à haute température, le chrome est déjà moins efficace, la combinaison aluminium-fer a encore un effet marqué dû vraisemblablement pour la plus grande part au fer, par contre le zirconium même en concentrations assez fortes a un effet faible.

- Au cours du refroidissement, les paliers isothermes, juste au-dessus de la température de transformation, ont pour effet d'allonger le temps d'incubation à une température donnée même pour l'uranium très pur ; on a un léger effet de stabilisation.



Figure 39 - $\times 150$ L.P. UCr 0,75 30 mn
730°C TE + 65 h à 75°C - Joints de grains :
soit déchiquetés soit arrondis (anciens joints
 β).

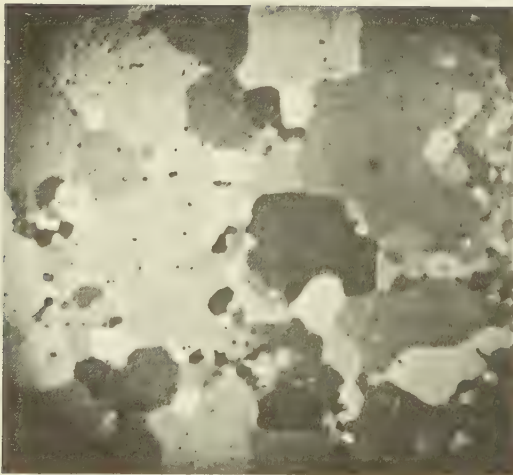
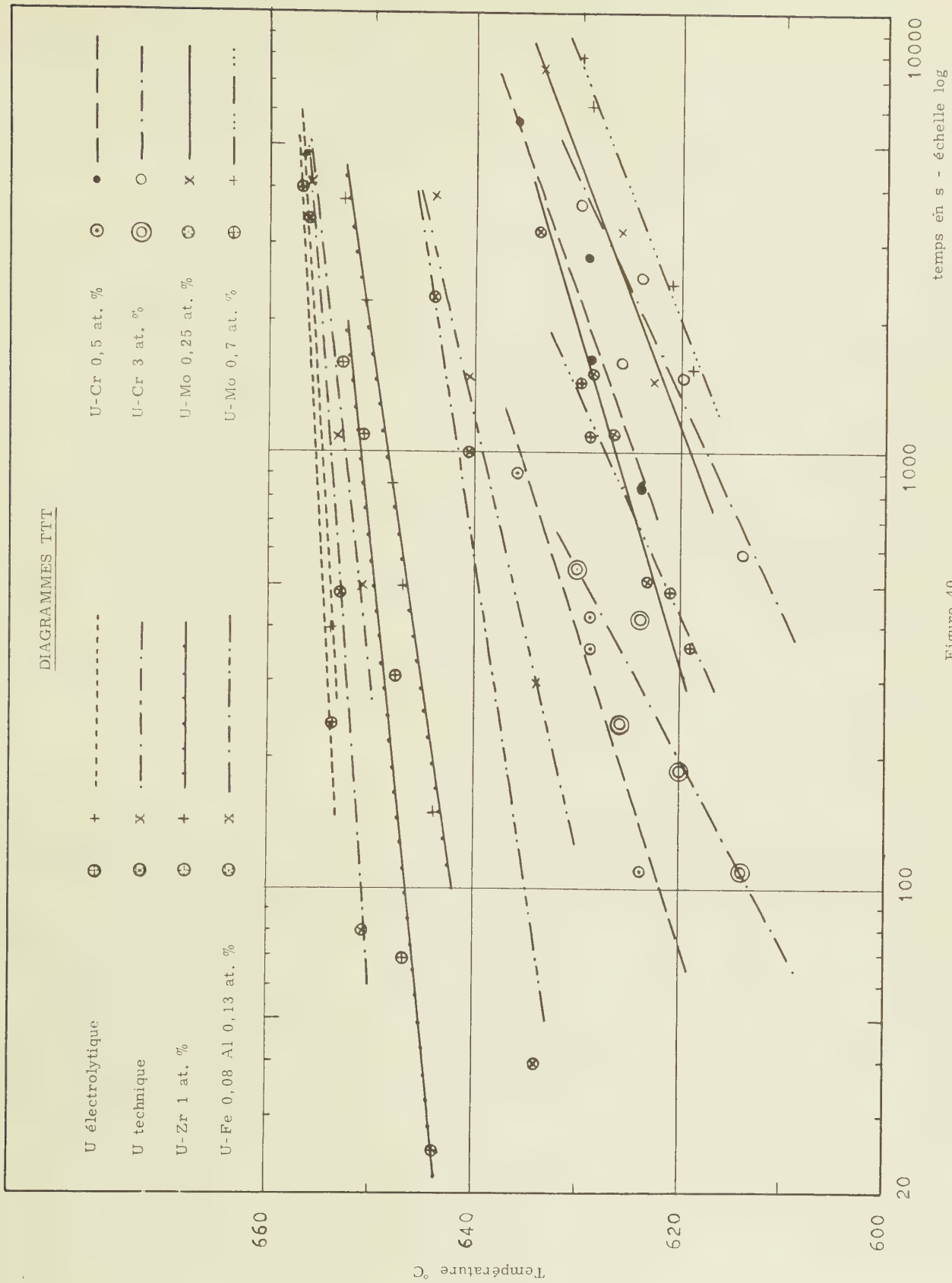


Figure 42 - $\times 50$ L.P. U technique laminé,
puis partiellement passé en phase β - Les
plages à grain fin correspondent à des zones
non transformées.



Figure 43 - $\times 50$ L.P. U technique laminé,
partiellement passé en phase β . Les deux
bords de l'éprouvette de dilatométrie n'ont
pas été transformés.



II - CINETIQUES DE TRANSFORMATION -

Le thermocouple en contact avec l'éprouvette de dilatométrie montre pour tous les matériaux une émission de chaleur à la transformation, l'élévation de température étant directement fonction de la quantité de matière transformée par unité de temps. Dans le cas de l'uranium non allié à toute température et pour les alliages aux températures les plus basses atteintes, la transformation est assez rapide pour produire une élévation de température ou recalescence de 4 à 5°C susceptible de modifier la cinétique de transformation d'autant plus que la redescende à la température de palier n'est pas immédiate.

A - URANIUM NON ALLIE

L'uranium électrolytique et techniquement pur, ont des cinétiques de décomposition se caractérisant par un début rapide et une fin lente avec des périodes où la transformation s'accélère brutalement puis se ralentit ; de plus ces cinétiques présentent un caractère aléatoire qui fait que la même éprouvette donnera au cours d'essais à la même température des enregistrements dont la forme peut varier assez largement. La retranscription graphique de telles cinétiques en utilisant n'importe quelles coordonnées conduit à des courbes présentant plusieurs points d'inflexion ce qui rend difficile les tentatives de classement ou de comparaison (figure 41).

La vitesse de transformation de l'alliage UFe 0,08 - Al 0,13 comporte encore des irrégularités, mais déjà nettement moins marquées.

B - URANIUM ALLIE

On retrouve avec l'uranium allié des courbes d'enregistrement dilatométrique régulières, plusieurs d'entre elles ont été retranscrites sur un diagramme de Johnson (figure 41) et l'on peut faire les remarques suivantes :

- quelle que soit l'addition et même dans le cas du chorme, les courbes obtenues s'écartent plus ou moins de la droite notamment en fin de transformation où la décomposition est souvent trop rapide, particulièrement pour l'uranium non allié.

- la pente moyenne est notablement plus faible que celle observée lors de la décomposition des alliages uranium-chrome en-dessous de 600°C, elle a toutefois tendance à décroître et à se rapprocher de ces dernières valeurs quand la température de décomposition isotherme peut être abaissée en-dessous de 625°C.

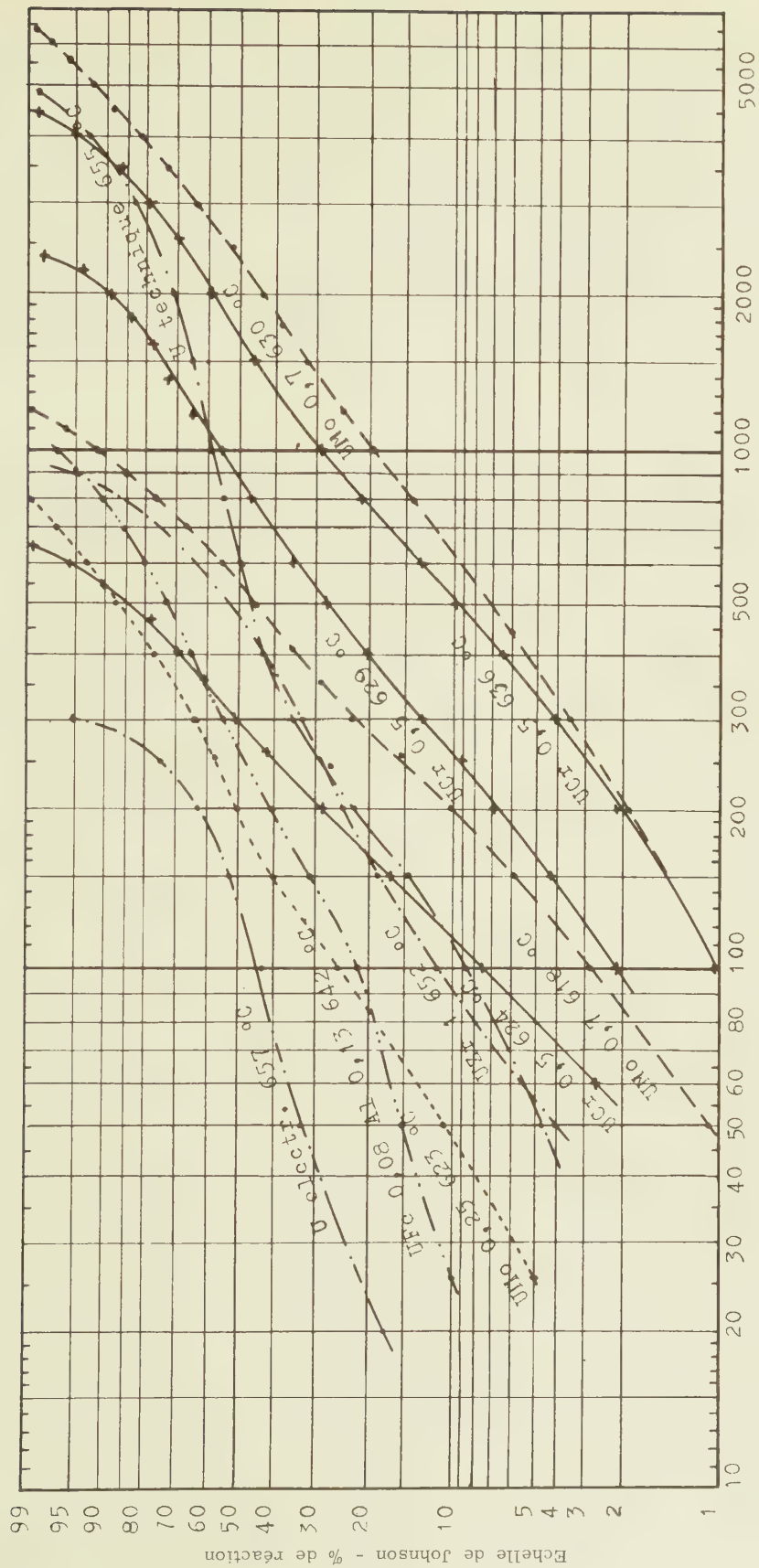
III - FIN APPARENTE DE TRANSFORMATION -

- Remarques sur la contraction à la transformation isotherme $\beta \rightarrow \alpha$.

La contraction linéaire moyenne de l'uranium à la transformation est de 40.10^{-4} , mais la variation de volume accompagnant la transformation est susceptible de créer des déformations modifiant les dimensions sans qu'on puisse prévoir s'il en résultera un allongement ou un raccourcissement de l'éprouvette par suite du grand nombre de facteurs intervenant (20).

Avec nos éprouvettes d'alliage uranium-chrome, la contraction en-dessous de 600°C était comprise entre 28 et 55.10^{-4} , au-dessus de 575°C, elle diminuait jusqu'à 20.10^{-4} . L'étude de l'uranium pur ou des alliages cités, montre qu'en dehors des facteurs principaux comme la forme, la répartition et la dureté relative des phases (plus ou moins modifiées par les éléments d'addition), la cinétique de transformation joue également un rôle ; les transformations isothermes, lentes à haute température, d'échantillons polycristallins, en facilitant l'accommodation des contraintes par fluage conduisent parfois à des contractions très faibles. Dans certains cas la somme de la contraction due à la variation de volume et de l'allongement par déformation plastique donne une variation de longueur inférieure à 10.10^{-4} qui peut soit faire croire à une transformation non complète, soit au contraire rendre délicate la mise en évidence d'une fin apparente de transformation.

Par refroidissement après fin de la contraction isotherme sur l'uranium pur ou allié, nous n'avons pu mettre en évidence une nouvelle étape de la transformation. Celle-ci apparaît être entièrement isotherme comme Lehr l'a observé (20) et en opposition avec les résultats de Klepfer et Chiotti (21) qui par mesure de résistivité ont trouvé un caractère anisotherme aux transformations $\gamma \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \alpha$.



Temps en sec. Echelle log.

Figure 41

IV - HYSTERESIS AU COURS DES TRANSFORMATIONS $\alpha \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$

L'hystérésis entre les transformations $\alpha \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ est abaissée à 12°C pour l'uranium électrolytique avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 50°C/heure.

L'hystérésis dépend de la vitesse de chauffe et surtout de refroidissement et décroît beaucoup quand la pureté décroît. Dans tous les cas, elle est diminuée de plus de la moitié si on abaisse la température avant transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ totale ; il est clair que dans ce cas la phase α résiduelle joue le rôle de germe.

Si au cours de la transformation isotherme $\beta \longrightarrow \alpha$ on baisse la température de quelques degrés, la transformation inverse ne se produit pas, les deux phases restent en équilibre en présence, il faut descendre en température d'une quantité qui croît quand la pureté décroît pour induire la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$. Le même phénomène a été observé pour le fer (20) et le cobalt (22) c'est-à-dire dans des cas où la transformation est réputée être d'une part du type par germination et croissance sans cohérence, d'autre part martensitique.

V - CONCLUSION -

Au voisinage de l'équilibre la transformation isotherme de l'uranium pur ou allié se poursuit jusqu'à disparition totale de la phase β . Les additions ralentissent et régularisent la vitesse de transformation, la plupart d'entre-elles et spécialement le molybdène augmentent considérablement l'hystérésis.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightarrow \beta$ SUR LA TEXTURE D'ORIENTATION

Les échantillons d'uranium allié ou non allié utilisés pour ces essais ont été découpés dans des plaques laminées entre 300 et 600°C avec une réduction de 80 à 90 %. La texture est caractérisée par une forte orientation [010] dans la direction de laminage et il en résulte dans cette direction un coefficient de dilatation légèrement positif entre la température ambiante et 200°C, négatif au-dessus de 200°C.

I - ETUDE DES TEXTURES EN PHASE α PAR DILATOMETRIE

L'évolution de la texture a été étudiée en mesurant le coefficient de dilatation moyen à la chauffe ou au refroidissement entre 520 et 620°C, c'est-à-dire dans une zone où les contraintes dues au traitement mécanique ou à l'interaction entre grains orientés différemment lors du refroidissement à température ambiante ont été éliminées.

Deux sortes d'essais ont été effectués :

- Montée à 150 ou 600°C/heure au-dessus du point de transformation, descente aux mêmes vitesses, soit immédiatement, soit après un palier à la température maximale atteinte.
- Montée à 150°C/heure jusqu'à la transformation, palier plus au moins long à cette température, descente à 150°C/heure.

Une partie des résultats obtenus sont résumés sur le tableau III.

On en déduit que pour l'uranium pur ou allié, quand le palier isotherme à la température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est assez court pour qu'il reste de la phase α résiduelle, on restaure la texture initiale au cours de la transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ et l'hystérésis en température est faible ; dans ce cas la phase α non transformée joue le rôle de germe ce qui explique facilement la conservation de la texture. Quand le palier isotherme est suffisamment long à la température considérée pour qu'on ait transformation $\alpha \rightarrow \beta$ totale la texture est effacée et l'hystérésis en température est forte, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ commençant 8 à 12°C plus bas qu'en présence de phase α résiduelle.

Dans le cas des alliages UMo 0,25 et UZr 1, la diminution de l'hystérésis en présence de phase α résiduelle est très faible. Il est suggéré que ceci est lié à un enrichissement en élément d'addition d'une des phases au dépend de l'autre dans les zones où elles sont en contact ; soit la phase β (cas de UMo 0,25) soit la phase α (cas de UZr 1) suivant les solubilités solides respectives à la température considérée. Au refroidissement, en diminuant la variation d'énergie libre entre les phases α et β sursaturées on abaisserait la température de début de croissance des germes α .

On remarquera l'exceptionnelle aptitude de l'alliage UZr 1 à conserver sa texture, on n'a pratiquement pas d'évolution en 4 heures à la température la plus basse. On peut vérifier sur le diagramme d'équilibre (27) que le zirconium est l'un des rares éléments qui remonte le domaine de stabilité de la phase α par rapport à la phase β . Ceci explique pourquoi on conserve plus facilement la phase α résiduelle puisque sa stabilité augmente à mesure qu'elle s'enrichit en zirconium au dépend de la matrice.

L'examen micrographique après refroidissement permet de discriminer facilement sur les échantillons à grain fin les régions qui n'ont pas subi la transformation $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ car elles sont restées à grain fin contrairement aux zones passées en β qui montrent un grain grossier (figures 12.

Tableau III

Matériau	Essai dilatométrique. Vitesses de chauffe et refroidissement 150°C/h	630×10^6 $\Delta 520$ avant transformation	520×10^6 $\Delta 620$ après transformation	Hystérésis $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ °C	Conclusion
U électrolytique laminé réduction 80 %	Chauffé jusqu'à transformation palier 15 mn, descente	- 10,5	- 6,8	4 °C	Texture conservée - hystérésis faible
	Chauffé jusqu'à transformation palier de 4 h, descente	- 9	+ 23	12,5°C	Texture supprimée forte hystérésis
	4 cycles successifs entre 630°C et la transformation avec palier de 15 mn	- 8 - 4,5 - 3,8 - 2,3	- 4,5 - 3,8 - 2,3 - 3	4 °C	Faible évolution de la texture - faible hystérésis
	Chauffé jusqu'à transformation palier de 1 h, descente	- 10	- 3	8 °C	Faible évolution de la texture - faible hystérésis
U technique laminé réduction 80 %	Chauffé à 700°C, descente immédiate	- 8,8	+ 19,5	15 °C	Texture supprimée - hystérésis forte
	Chauffé jusqu'à transformation palier de 15 mn, descente	+ 1,5	+ 5	38 °C	Texture résiduelle
	Chauffé jusqu'à transformation palier de 4 h, descente	+ 2	+ 15,6	42 °C	Faible texture
	Chauffé à 696°C, descente immédiate	1,3	+ 23,4	48,5°C	Texture supprimée - hystérésis plus forte
UMo 0,25 laminé réduction 80 %	Chauffé jusqu'à transformation palier de 15 mn, descente	- 2	+ 4,6	36 °C	Texture résiduelle
	Chauffé jusqu'à transformation palier de 4 h, descente	- 4,5	+ 24	38 °C	Texture supprimée - hystérésis inchangée
UZr 1 laminé réduction 80 %	Chauffé jusqu'à transformation palier de 15 mn, descente	- 9,2	0	21 °C	Texture
	Chauffé jusqu'à transformation palier de 4 h, descente	- 8,6	+ 0,5	20 °C	Texture
	Chauffé à 720°C - descente	- 8	+ 31	21 °C	Texture supprimée - hystérésis inchangée

et 43). Il s'agit d'ilots plus ou moins isolés. Parfois les bords des éprouvettes se transforment après le centre comme le montre la figure 43, le phénomène restant inexpliqué.

Il est souvent observé que quand on élève la température en phase β après transformation $\alpha \rightarrow \beta$ totale le coefficient de dilatation après transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ atteint des valeurs élevées dépassant 30.10^{-6} . Ceci peut être attribué à une tendance au développement d'une texture [001] suivant l'axe de l'éprouvette, texture liée à l'existence d'un gradient thermique longitudinal dans le dilatomètre (24) par suite de la présence du poussoir en silice et malgré les précautions prises. Le gradient au cours d'un refroidissement à partir d'un palier en température est en effet moins marqué dans les premières étapes du refroidissement que quand le régime de descente est établi.

On doit conclure que les transformations $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ suppriment pratiquement la texture dans la phase α , la texture ne peut être conservée que quand la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ n'est pas complète, la phase α résiduelle jouant alors le rôle de germe. Ces résultats sont en accord avec ceux de McDonell (25).

II - ETUDE DES TEXTURES PAR DIFFRACTION -

Deux méthodes ont été utilisées :

- La méthode par transmission à travers des lames minces (quelques centièmes de millimètres en moyenne) amincies chimiquement ou électrolytiquement, la technique étant celle de Winogradzki (26). Il est possible d'avoir ainsi les raies diffractées sous les petits angles de Bragg correspondant au bas indices. On utilisa la raie K_{α} du molybdène, la plage explorée était de 2 mm^2 .

- L'examen au goniomètre de texture Siemens par la méthode de Schulz. La surface balayée par le faisceau incident couvrait 300 mm^2 .

A - TEXTURE EN PHASE α

Les examens par transmission ou au goniomètre de texture, raies (002) (111) (110) sur de l'uranium laminé allié ou non allié après chauffage au-dessus de 660°C dans un bain de sel et trempe directe à l'eau ou décomposition isotherme en-dessous de 600°C , n'ont pu mettre en évidence de texture dans la phase α ayant subi la transformation complète $\alpha \rightarrow \beta$. En cas de transformation incomplète on conserve une partie de la texture initiale. Les temps de recuit en phase β sur des plaques d'épaisseur 0,2 ou 1,2 mm étaient échelonnés entre 1 minute et 20 minutes à des températures comprises entre 680 et 740°C .

B - TEXTURE EN PHASE β

Comme décrit précédemment (chapitre IV, § V-E), en chauffant rapidement dans un bain de sel les alliages uranium-chrome laminés, on peut ensuite stabiliser à température ambiante par trempe la phase β avec un grain fin (30 à 100μ). Il en est de même avec les alliages à base de manganèse ou de molybdène. La taille de ces grains β est stable entre 670 et 730°C contrairement au cas de l'uranium non allié (27) (28). La finesse du grain β facilite beaucoup les études de texture.

Nous avons examiné par transmission ou au goniomètre de texture raies ((410) (212) (411) (002)) 12 échantillons d'alliage uranium-chrome (0,5 et 0,75 at. %) ou uranium-molybdène (0,6 et 1,3 at. %) dans lesquels la phase β avait été stabilisée par trempe à l'eau. Avant traitement β ces échantillons possédaient une forte orientation préférentielle [010] dans la direction de laminage. Les temps de recuit en phase β dans le bain de sel étaient échelonnés entre 30 s et 30 mn pour des températures comprises entre 670 et 710°C . Aucune texture n'a pu être décelée dans la phase β ; on doit noter que pour ces alliages, la trempe ayant transformation $\alpha \rightarrow \beta$ totale montre que la croissance des grains β au dépend des grains α se fait sans cohérence chaque grain β se développant au dépend de plusieurs grains α .

Pour tester l'influence de l'état initial de la phase α alliée (UCr 0,75 at. %) deux essais supplémentaires ont été tentés. On a stabilisé la phase β en partant soit de phase α laminée à température ambiante à l'état sursaturé, soit au contraire de phase α dans laquelle le chrome avait été mis hors solution par recuit de 24 h à 640°C après laminage. Il n'a pu être mis en évidence de texture dans la phase β d'aucun de ces deux échantillons.

D'après Butcher (29) en supposant la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ martensitique et avec les mêmes relations d'orientation que lors de la décomposition des alliages uranium-chrome à basse tempéra-

ture, chaque grain α peut se transformer en grain β avec 12 orientations possibles. Ceci conduirait à un effacement notable de la texture dans la phase β ; on pense que la sensibilité des méthodes utilisées était suffisante pour en déceler l'existence mais ceci n'est pas tout à fait certain.

Konobeevsky et al (39) ont trouvé une texture en phase β dans un alliage UMo 1,75 at. % laminé en α et trempé après 1 mn de recuit à 670°C ; les relations d'orientation $\beta - \alpha$ qu'ils indiquent sont différentes de celles observées lors de la décomposition des alliages uranium-chrome à basse température. Nous avons réalisé la même expérience avec un alliage UMo 2,5 at. % sans pouvoir mettre en évidence de texture en phase β .

III - CONCLUSION -

Le passage du point de transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ ne transmet pas de texture à la phase β , il efface donc une texture initiale dans la phase α .

CHAPITRE V

DISCUSSION GÉNÉRALE

I - TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM NON ALLIÉ -

Les deux possibilités : transformation martensitique et transformation par germination et croissance sans cohérence, ont été formulées sans qu'un accord n'ait jamais été réalisé. Le mécanisme effectif devra s'accorder avec toutes les caractéristiques expérimentales de la transformation. L'interprétation et la discussion des résultats expérimentaux ont été faites plusieurs fois (31) (32) ; en nous aidant des expériences citées dans les chapitres précédents, nous allons tenter de reconsidérer la question.

A - ASPECT DU GRAIN α APRES PASSAGE $\beta \longrightarrow \alpha$

Dans le métal refroidi rapidement, les joints de grains sont déchiquetés, et l'aspect micrographique est analogue à celui des alliages uranium-chrome décomposés à basse température par le mécanisme martensitique. Pourtant la mise en évidence par gravage électrolytique (33) des anciens joints et sous joints β montre que souvent ces joints sont chevauchés par les grains α auxquels ils ont donné naissance.

La possibilité de fabriquer des monocristaux α par passage lent $\beta \longrightarrow \alpha$ en partant d'une phase β polycristalline établit de façon définitive qu'il n'y a pas cohérence pendant la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ près de la température d'équilibre.

B - RELATIONS D'ORIENTATION ENTRE LES PHASES α ET β

Si une transformation est martensitique, les cristaux d'une des phases sont restaurés dans leur orientation et forme initiale après cyclage autour du point de transformation, les textures sont donc conservées comme on l'observe dans le cas du zirconium (34) (35).

Nos essais de dilatométrie ou diffraction indiquent une conservation de la texture si la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ est incomplète, un effacement au delà de la sensibilité de nos méthodes de détection quand la transformation est complète. Plusieurs auteurs ont conclu soit à un effacement (20, 36, 37), soit à une rétention partielle (31, 38) de la texture en phase α après passage en β . La texture résiduelle parfois observée après transformation complète a toujours été très faible et l'une des difficultés rencontrées par les partisans de la transformation martensitique consiste justement à expliquer pourquoi elle était si faible.

Le problème de l'effacement de la texture par passage du point de transformation apparaît complexe et d'interprétation difficile. Il a été montré (24, 39) que les gradients thermiques faibles ou au contraire forts produisent des orientations préférentielles parasites qui pourraient expliquer les textures observées dans les barreaux d'uranium (40, 41, 42).

Butcher (43) a montré que les grains α issus d'un monocristal β d'uranium non allié étaient liés à celui-ci par les mêmes relations d'orientation que celles observées dans la décomposition martensitique à basse température des alliages uranium-chrome. Ceci ne prouve pas que la transformation soit martensitique (44). La structure α finale étant très peu différente quel que soit l'alliage et le mode de transformation, il est probable que les mêmes relations d'orientation entre phases β et α peuvent se retrouver pour différents mécanismes de décomposition (45).

C - DURCISSEMENT DE LA PHASE α APRES PASSAGE $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$

Le durcissement de la phase α après trempe à partir de la phase β a été cité comme le résultat des contraintes créées par une transformation martensitique (21, 46). Les perturbations engendrées par la variation de volume à la transformation expliquent aussi bien ce durcissement sans mettre en jeu le mécanisme de transformation.

D - CINETIQUE DE TRANSFORMATION

Les transformations martensitiques sont généralement anisothermes. Nos essais dilatométriques n'ont pu mettre en évidence une "fin apparente" de transformation avec l'uranium.

Nous avons essayé de comparer la cinétique de transformation de l'uranium non allié au voisinage de l'équilibre (figure 41) avec la cinétique des alliages uranium-chrome dans les zones correspondant aux divers mécanismes de décomposition observés (figures 10 et 11). Aucune transformation d'échelle ne permet un classement aisé des courbes obtenues, les variations de vitesse quelque peu aléatoires observées avec l'uranium non allié créent des points d'inflexion et accroissent les difficultés de comparaison. Que l'uranium soit pur ou allié avec l'un quelconque des éléments d'addition étudiés, les courbes représentant la quantité transformée en fonction du temps ont près de l'équilibre une allure semblable et possèdent notamment une faible pente moyenne surtout en fin de transformation. Il est difficile de dire si cette analogie apparente indique un mécanisme identique quel que soit le matériau ou traduit simplement le ralentissement de réactions différentes au voisinage de l'équilibre.

E - DIAGRAMME TTT, INFLUENCE DES ADDITIONS

Dans le cas des alliages uranium-chrome, nous avons décrit la façon dont sont affectés les diagrammes TTT quand la concentration baisse.

- La courbe en C supérieure est déplacée vers la gauche, c'est-à-dire vers les temps plus courts. La température correspondant à la vitesse maximale de transformation est indépendante de la composition.

- La courbe en C inférieure est déplacée à la fois vers la gauche, c'est-à-dire vers les temps plus courts et vers le haut c'est-à-dire vers les températures plus élevées.

Ces résultats confirment ceux de White. White a déduit que dans l'uranium non allié la courbe en C supérieure disparaît. Dans tout le domaine de température la transformation se ferait alors par le mécanisme martensitique correspondant à la courbe en C inférieure des alliages uranium-chrome. Nous ne pensons pas qu'une telle interprétation soit correcte. On doit d'abord se rappeler que suivant nos observations la transformation des alliages uranium-chrome se fait par trois mécanismes et non deux comme le croyait White. Lorsque la concentration baisse et que le C inférieur se déplace vers les températures plus élevées, c'est seulement la branche inférieure de la courbe en C supérieure correspondant à la transformation bainitique qui disparaît ; la partie coude et la branche supérieure correspondant à la transformation eutectoïde sans cohérence sont peu modifiées.

L'évolution des courbes TTT est schématisée figure 44. Quand la concentration en chrome décroît, les transformations se font plus facilement sans précipitation. La transformation martensitique absorbe le domaine de transformation bainitique. La décomposition eutectoïde est plus rapide, la courbe en C supérieure est déplacée vers les temps plus courts mais intéresse toujours le même domaine de température. Dans l'uranium non allié, il n'y a pas précipitation de chrome, mais la courbe en C supérieure existe toujours au-dessus de 550 - 575°C, elle correspond à la zone de température où la transformation se fait par germination et croissance sans cohérence.

F - CONCLUSION : TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM NON ALLIÉ

A partir des résultats cités précédemment, il est conclu que dans l'uranium non allié, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se fait par deux mécanismes :

- Au-dessus de 600°C par un mécanisme de germination et croissance sans cohérence ;
- En-dessous de 500 - 525°C par un mécanisme martensitique ;

- Dans la zone de température située entre 500 et 600°C il est probable que la transformation est martensitique au départ, puis que la cohérence est perdue assez rapidement. La croissance se poursuit alors suivant le processus correspondant au C supérieur comme indiqué figure 41.

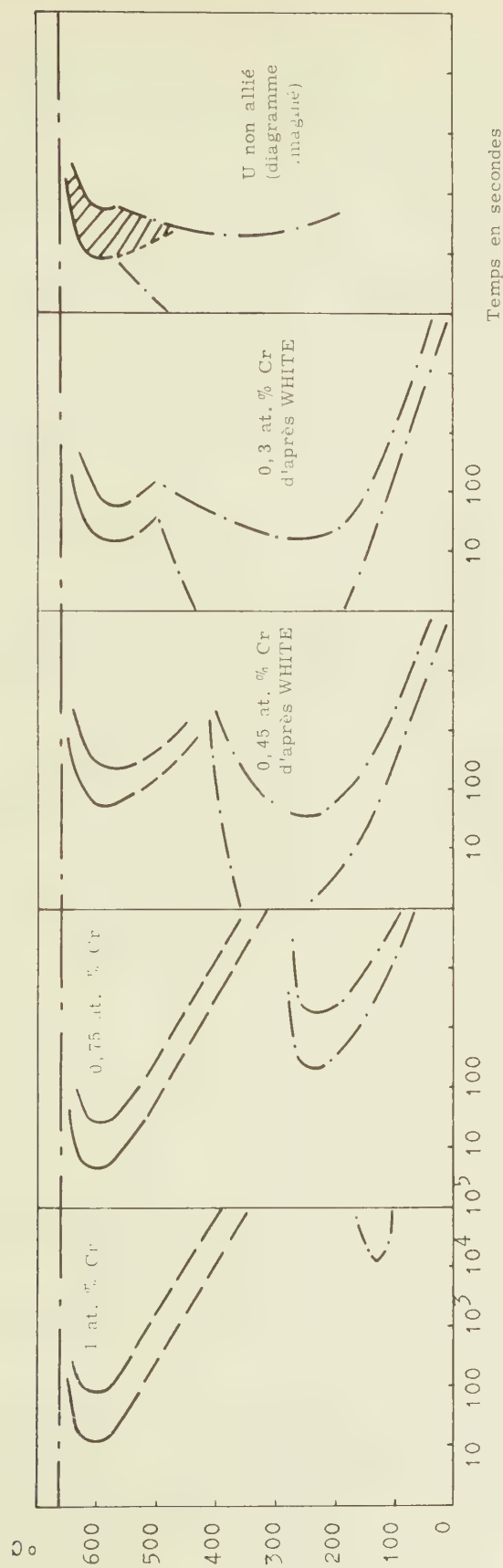


Figure 44

II - TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM ALLIÉ -

Les trois mécanismes possibles de transformation : eutectoïde, bainitique, martensitique, doivent se retrouver pour la plupart des alliages à faible teneur. On devrait donc avoir trois courbes superposées. Il arrive souvent que les courbes correspondent à la transformation sans cohérence et à la transformation bainitique soient peu distinctes (cas des alliages uranium-chrome), ou même que les trois courbes soient apparemment réduites à une seule courbe en C (cas de l'alliage UMo 0,5 at. %). Après avoir examiné les diagrammes TTT présentés ici ou dans des publications antérieures, ainsi que ceux publiés par Jepson et al., nous allons tenter de caractériser les éléments d'addition selon leur influence sur chacune des trois courbes.

- Alliages uranium-chrome : La courbe en C martensitique est très bien séparée, elle est rapidement abaissée en température quand la teneur croît. La courbe bainitique est pratiquement confondue avec la branche inférieure de la courbe en C correspondant à la transformation eutectoïde.

- Alliages uranium-aluminium : (47, 48). Les deux courbes supérieures ne peuvent être distinguées comme dans le cas des alliages contenant du chrome. La courbe inférieure est assez bien séparée mais la transformation est encore martensitique jusqu'à 525°C avec 0,5 at. % et 475°C avec 3,5 at. % d'aluminium.

- Alliages uranium-fer (47) : Les trois courbes sont séparées. La transformation martensitique est abaissée au-dessous de 500°C avec 0,12 at. % ce qui représente un effet considérable. Le fer diminue notablement le temps d'incubation de la transformation bainitique et abaisse le domaine de la transformation martensitique.

- Alliages uranium-molybdène (47) : Avec 0,5 at. % Mo le diagramme TTT ressemble à celui de l'uranium de haute pureté, les trois courbes sont confondues. La zone de transformation eutectoïde est fortement abaissée en température, celle de transformation martensitique relativement peu abaissée. Il en résulte que le domaine de transformation bainitique est diminué, ce qui explique l'analogie de forme avec l'uranium non allié.

- Alliages uranium-silicium (49) : La courbe en C supérieure est fortement abaissée en température comme dans le cas des alliages uranium-molybdène, la courbe bainitique n'est pas distincte. Avec 0,7 at. % la transformation est martensitique en-dessous de 400°C.

- Dans les alliages ternaires, les caractères spécifiques de chaque addition se retrouvent, parfois même accentués. Par exemple dans les alliages molybdène-chrome, il y a addition de l'effet du molybdène qui ralentit les transformations eutectoïde et bainitique avec l'effet du chrome qui ralentit la transformation martensitique. Il en résulte une exceptionnelle stabilité de la phase β à toute température.

III - MECANISMES D'AFFINAGE DU GRAIN α PAR PASSAGE $\beta \rightarrow \alpha$

Chacun des trois modes de transformation possibles implique un processus de germination et croissance. Pour avoir un grain α fin il faudra donc que la vitesse de germination soit rapide par rapport à la vitesse de croissance.

A - TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ ISOTHERME

La transformation eutectoïde conduit à un grain α grossier surtout à haute température. La vitesse de germination est faible et les diverses additions ne semblent pas l'affecter beaucoup.

La taille du grain α après transformation martensitique dépend de celle du grain β initial. La taille du grain β est fonction des additions et de la structure en phase α avant passage $\alpha \rightarrow \beta$ comme décrit chapitre II § V.E ; les défauts cristallins créés en α par un écrouissage facilitent la germination au cours de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

Le grain α le plus fin est obtenu au cours de la décomposition bainitique ; il reste fin même quand le grain β était grossier. L'affinage semble dû essentiellement à la grande vitesse relative d'apparition de germes cohérents d'orientations différentes dans chaque grain β . Les alliages présentant un domaine bainitique étendu, c'est-à-dire ceux contenant du chrome ou du fer, possèdent donc une bonne faculté d'affinage contrairement à ceux du type UMo 0,5 qui ont un domaine bainitique restreint.

B - TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ EN COURS DE TREMPE

Ce traitement s'applique aux alliages à très faible teneur pour lesquels la rétention de phase β fragile, à température ambiante, n'est pas à craindre. Le mécanisme peut être plus complexe qu'au cours d'une trempe isotherme car la transformation s'étale sur une certaine zone de température.

Il est suggéré que le mode de transformation conduisant au meilleur affinage du grain α est le même que lors de la transformation isotherme, c'est-à-dire que c'est essentiellement la transformation bainitique qui est favorable. La transformation martensitique l'est beaucoup moins. La transformation sans cohérence est défavorable. On expliquerait ainsi pourquoi les alliages contenant du fer donnent un bon affinage par trempe puisque la courbe en C correspondant à la transformation bainitique est fortement rapprochée de l'axe des températures relativement aux deux autres courbes en C.

Pour que la trempe directe de barreaux d'uranium produise un affinage notable du grain α il faut que le diagramme TTT du matériau trempé présente les caractéristiques suivantes :

- Un temps d'incubation suffisant pour la courbe en C supérieure, compte tenu de la vitesse de trempe (donc du diamètre des barreaux). On évite ainsi la transformation sans cohérence au cours du refroidissement.

- Un temps d'incubation le plus faible possible pour la courbe correspondant à la transformation bainitique et un domaine bainitique étalé sur une zone de température assez grande.

- Un abaissement notable de la courbe en C inférieure permettant d'effectuer la majeure partie de la transformation dans la zone de décomposition bainitique.

Il est clair que ces conditions sont remplies par les alliages uranium-fer et probablement aussi par beaucoup d'alliages ternaires (38). Les alliages à faible teneur en molybdène présentent des caractéristiques opposées et il s'avère qu'ils conduisent à un affinage très médiocre par trempe.

D'une manière plus simple, il faut une addition qui d'une part déplace la transformation sans cohérence vers les temps plus longs et qui d'autre part soit susceptible de précipiter rapidement en-dessous de 600°C. Ces deux effets sont réalisés simultanément par le fer. Dans les alliages ternaires ils peuvent l'être respectivement par l'une des deux additions, la précipitation de la deuxième addition induisant celle de la première. En fait il semble bien que, au cours de la trempe des alliages à très faible teneur ou au cours de la trempe très sèche d'uranium non allié, si la germination est cohérente, une partie de la croissance se fait après perte de la cohérence.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I - ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ DANS LES ALLIAGES URANIUM-CHROME

1) Les diagrammes TTT tracés par dilatométrie isotherme sont constitués de deux courbes en forme de C superposées. Pour les teneurs supérieures à 1 at. % de chrome la courbe inférieure correspondant à la transformation martensitique n'est plus observée.

2) La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages uranium-chrome peut se faire suivant trois mécanismes :

- au-dessus de 525°C, il y a transformation eutectoïde $\beta \rightarrow \alpha + \text{Cr}$ sans cohérence entre les phases α et β ;

- en-dessous de 550°C, dans la zone correspondant à la branche inférieure de la courbe supérieure, il y a transformation bainitique $\beta \rightarrow \alpha + \text{Cr}$, la cohérence étant maintenue entre les phases α et β . Une précipitation de chrome n'a pu être mise directement en évidence, mais il y a des raisons de croire que les précipités étaient trop fins pour être vus par les méthodes utilisées.

- Dans la zone de température correspondant à la courbe en C inférieure, la transformation est martensitique.

3) La transformation isotherme par le mécanisme martensitique est accélérée si la trempe est effectuée à partir du domaine de stabilité de la phase γ (800°C) au lieu du domaine de stabilité de la phase β (730°C). Cet effet est dû aux tensions et déformations introduites dans la phase β au cours de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ pendant la trempe.

4) Si on compare les diagrammes TTT tracés en refroidissant la phase β à partir de son domaine de stabilité (655 < t < 762°C) à ceux obtenus en réchauffant la phase β métastable, on constate que dans ce dernier cas les zones, où la vitesse de transformation est maximale, sont remontées en température. L'effet est expliqué par la création de germes latents à basse température dans la phase β métastable.

5) La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est réversible au-dessous de la température d'équilibre si la décomposition isotherme préliminaire a été faite par le mécanisme martensitique ou bainitique. Elle ne l'est pas dans le cas d'une décomposition eutectoïde.

6) L'énergie d'activation pour la transformation est :

- dans la zone correspondant à la transformation bainitique 37 500 cal/at.g. ;

- dans la zone correspondant à la transformation martensitique comprise entre 13 000 et 15 000 cal/at.g.

7) Le tracé du diagramme d'équilibre uranium-chrome indique un faible abaissement des températures de transformation $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. La solubilité solide du chrome est supérieure à 3 at. % en phase γ au-dessus de 800°C, voisine de 1 at. % en phase β , et inférieure à 0,25 at. % en phase α .

8) La mesure à température ambiante des paramètres cristallins des phases α et β sursaturées en chrome montre :

- une légère contraction de la maille α orthorhombique, l'axe c étant le plus affecté.

- une contraction croissante des paramètres a et c de la maille β tétragonale quand la teneur en chrome croît.

II - ETUDE DE LA CINETIQUE DE TRANSFORMATION AU VOISINAGE DE L'EQUILIBRE DANS L'URANIUM PUR OU ALLIE -

La transformation isotherme $\beta \longrightarrow \alpha$ près de l'équilibre ne présente pas de caractère anisotherme, elle se poursuit jusqu'à disparition de la phase β . On observe une hystérésis entre les transformations $\alpha \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ même en présence de phase α ou β résiduelle.

L'effet des impuretés métalliques est très variable, aux mêmes concentrations atomiques le molybdène retarde et ralentit beaucoup la transformation à haute température, le chrome est moins efficace, le zirconium a un effet très faible.

III - INFLUENCE DU PASSAGE DU POINT DE TRANSFORMATION $\alpha \longrightarrow \beta$ SUR LA TEXTURE RESIDUELLE -

Une transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ partielle conduit à une rétention de texture en phase α surtout si le refroidissement est lent. La transformation complète en phase β supprime la texture autant que la sensibilité des méthodes employées permette de le juger.

Les échantillons d'alliage possédant une forte texture en phase α ne présentent pas de texture en phase β après passage $\alpha \longrightarrow \beta$.

IV - TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM NON ALLIE -

Nous sommes conduits à admettre que le diagramme TTT de l'uranium pur comprend deux courbes superposées correspondant à deux mécanismes différents :

- au-dessus de 575°C la transformation est du type germination et croissance sans cohérence comme dans le cas du fer pur ;

- à plus basse température la transformation est, en grande partie, martensitique, mais il est probable que la croissance peut se poursuivre même quand la cohérence est perdue.

V - TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM ALLIE -

1) L'examen des courbes TTT permet de caractériser l'action des éléments d'alliages. Par exemple le molybdène abaisse en température et retarde fortement la transformation eutectoïde le chrome abaisse et retarde la transformation martensitique, le fer accélère la transformation bainitique.

2) Le mécanisme d'affinage du grain α par décomposition $\beta \longrightarrow \alpha$ isotherme, ou décomposition au cours d'une trempe a été discuté. La conclusion est que seule la transformation bainitique donne un affinage notable. En conséquence les additions favorables seront celles qui conduisent à un domaine bainitique étendu, bien séparé des zones de transformation eutectoïde ou martensitique. De plus, si on opère par trempe directe le temps d'incubation de la transformation bainitique doit être faible par rapport à celui de la transformation supérieure sans cohérence.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - D.W. WHITE Jr., - J. of Metals, Nov. 55.
- (2) - J. LEHMANN - Rapport CEA, n° 1261, 1959.
- (3) - R. DOLDON - IGR. TN/C 298.
- (4) - J. DELAPLACE - Rapport CEA, n° 1399, 1960.
- (5) - A.N. HOLDEN - Physical Metallurgy of Uranium, p. 149.
- (6) - A.N. HOLDEN - Acta Crystallographica, 1952 - 5 - 182.
- (7) - J.B. AUSTIN, R.L. RICKETT - Metals Technology 5 - Techn. Publ. 964, Sept. 1938.
- (8) - W.A. JOHNSON - Trans. AIME, 150, 1942, p. 208.
- (9) - B.W. MOTT, H.P. HAINES - AEREM/R 1211.
- (10) - O.S. IVANOV, T.A. BADAIEVA - Conf. Gen. 58, P/2043.
- (11) - A.N. HOLDEN - Acta Metallurgica, 1953 - 1 - 617.
- (12) - B.W. MOTT, H.P. HAINES - Rev. de Metal., 1954, n° 9.
- (13) - A.N. HOLDEN - Physical Metallurgy of Uranium, p. 130.
- (14) - J. BEAUDIER, G. CABANE, P. MONTURAT - Mém. Sc. Rev. de Métallurgie, 1961, n° 3.
- (15) - N. AZAM (à paraître).
- (16) - B.R. BUTCHER, A.H. ROWE - AERE M/R, 1630.
- (17) - W.M. LOMER - Institute of Metals, Monograph and Report Series n° 18, 1956.
- (18) - C.V. KURDJUMOV - J. of Metals, 1959, 11, n° 7.
- (19) - C. CRUSSARD, J. PHILIBERT - Rev. de Métal. 1956, n° 12.
- (20) - P. LEHR - Rapport CEA n° 800, 1958.
- (21) - H.H. KLEPFER, P. CHIOTTI - ISC 893.
- (22) - F. SEBILLEAU, H. BIBRING - Inst. of Metals, Monograph and Report Series n° 18, 1956.
- (23) - F. ROUGH, A. BAUER - BMI 1300.
- (24) - H. CHISWIK, L. LLOYD - ANL 5777.
- (25) - W.R. McDONELL - Conf. Chicago 1958, Preprint 172.
- (26) - A. WINOGRADZKI - Revue de Métallurgie, n° 9, 1954.
- (27) - R.W. CAHN - AERE M/R 744.
- (28) - J.L. BARON - Thèse CNAM, 1961.
- (29) - B.R. BUTCHER - J. of Nuclear Eng., 1957, 4.
- (30) - S.T. KONOBEVSKY et al., 2ème Conf. Genève, A/conf/15/P/2230.
- (31) - B.R. BUTCHER, D. BAVERSTOCK - J. of Nucl. Mat., n° 1, 1961.

- (32) - G. DONZE - J. of Nucl. Mat., (à paraître en 1962).
- (33) - A. ROBILLARD - Rapport CEA, 1057, 1958.
- (34) - W.G. BURGERS, S.S. PLOOS VAN AMSTEL - Physica., Avril 1938.
- (35) - R.K. McGEARY, B. LUSTMAN - J. of Metals, Nov. 51 - 994.
- (36) - G. CABANE, J. PETIT - Rev. de Metal., n° 9, 1954.
- (37) - G.B. HARRIS, AERE X/R 602.
- (38) - M. MUELLER et al., ANL 5194.
- (39) - J.W. STARBUCK, H.C. KLAEPPEL Jr., MCW 1433.
- (40) - M. ENGLANDER, J. LANIESSE, P. MERIEL - Journal des Matériaux Nucléaires, 2, n° 1 (1960) 69-74.
- (41) - M. ENGLANDER, J. LANIESSE, P. MERIEL - (à paraître).
- (42) - G.G. BENTLE, NAA - SR 4893.
- (43) - B.R. BUTCHER - J. of Nucl. Eng., 1957, 4, p. 273.
- (44) - A.N. HOLDEN - Physical Metallurgy of Uranium, p. 139.
- (45) - J.S. BOWLES, C.S. BARRET - Progress in Metal Physics III-1952.
- (46) - A.L. BLEMENT, W.P. WALLACE - HW - 51 - 084 REV.
- (47) - M.D. JEPSON et al. - Conf. Gen. 58, A/Conf. 15/P/27.
- (48) - J. LEHMANN, H. AUBERT - Rev. de Métal., n° 12, 1958.
- (49) - H. AUBERT, G. GERLAND - Mem. Sc. Rev. de Met. n° 4, 1959.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : Fabrication des alliages - Méthodes et appareillage utilisés	5
I - Fabrication des alliages	5
II - Méthodes et appareillages utilisés	5
A - Dilatométrie	6
B - Détermination des phases et structures	9
CHAPITRE II : Etude de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ dans les alliages UCr A 0,5 - 0,75 - 1 - 1,5 et 3 at. % de chrome	11
I - Tracé des diagrammes de transformation isotherme	11
A - Alliage contenant 0,5 at. % Cr	11
B - Alliage contenant 0,75 at. % Cr	11
C - Alliage contenant 1 at. % Cr	14
D - Alliage contenant 1,5 at. % Cr	14
E - Alliage contenant 3 at. % Cr	14
II - Trempe à partir des phases γ ou β	14
A - Alliage contenant 0,5 at. % Cr	14
B - Alliage contenant 0,75 at. % Cr	14
C - Alliage contenant 1 at. % Cr	14
D - Remarques sur la trempe à partir des phases γ ou β	19
III - Effet de la teneur en Cr sur les vitesses maximales de transformation	19
IV - Cinétiques de transformation	19
A - Forme des courbes de transformation	19
B - Représentation de la cinétique de transformation	20
C - Cinétique de transformation pour le C supérieur entre 575 et 400°C	20
V - Caractéristiques des transformations dans les alliages uranium-chrome	24
A - Diagramme d'équilibre pour les faibles teneurs en Cr	24
B - Facteurs affectant la cinétique de transformation à diverses températures	27
C - Réversibilité de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ en-dessous de la température d'équilibre	27
D - Fin apparente de transformation	28
E - Influence de la taille du grain β sur la taille du grain α	28
F - Variation des paramètres cristallins en fonction de la teneur en chrome	32
VI - Nature des transformations dans les alliages uranium-chrome	33
A - Transformation pour la partie coudée et la branche supérieure de la courbe en C supérieure	33

	Pages
B - Transformation pour la branche inférieure de la courbe en C supérieure	33
C - Transformation dans la zone de la courbe en C inférieure	36
VII - Conclusions	39
CHAPITRE III : Etude de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au voisinage de l'équilibre dans l'uranium pur ou allié	41
I - Diagrammes TTT au voisinage de la température d'équilibre	41
II - Cinétiques de transformation	41
A - Uranium non allié	41
B - Uranium allié	41
III - Fin apparente de transformation	41
IV - Hystérésis au cours des transformations $\alpha \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$	46
V - Conclusion	46
CHAPITRE IV : Influence de la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ sur la texture d'orientation	47
I - Etude des textures en phase α par dilatométrie	47
II - Etude des textures par diffraction	49
A - Texture en phase α	49
B - Texture en phase β	49
III - Conclusion	50
CHAPITRE V : Discussion générale	51
I - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ dans l'uranium non allié	51
A - Aspect du grain α après passage $\beta \longrightarrow \alpha$	51
B - Relations d'orientation entre les phases α et β	51
C - Durcissement de la phase α après passage $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \alpha$	52
D - Cinétique de transformation	52
E - Diagramme TTT, influence des additions	52
F - Conclusion	52
II - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ dans l'uranium allié	54
III - Mécanisme d'affinage du grain α par passage $\beta \longrightarrow \alpha$	54
A - Transformation $\beta' \longrightarrow \alpha$ isotherme	54
B - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ en cours de trempe	55
CONCLUSION GENERALE	57
BIBLIOGRAPHIE	59

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LA CORROSION PAR VOIE SECHE DU NIOBIUM"

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 247 — 1962

